

**Technická univerzita v Liberci**

**Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií**

**Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

# **LABORATORNÍ VÝZKUM A MODELOVÁNÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ NANOŽELEZA**

**Doktorská disertační práce**



**Technická univerzita v Liberci**  
**Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií**  
**Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

Studijní program: P 2612 Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 3901V025 Přírodovědné inženýrství

**LABORATORNÍ VÝZKUM A MODELOVÁNÍ  
TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ NANOŽELEZA**

**Laboratory research and modeling of nanoiron transport properties**

Ing. Jaroslav Nosek

Školitel: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

Počet stran: 151

Počet příloh: 3

Datum odevzdání: 24.6.2009



## ABSTRAKT

Použití železných nanočástic pro in-situ sanace horninového prostředí se v dnešní době jeví jako velmi nadějná technologie pro odstraňování širokého spektra kontaminantů. V porovnání s tradičními sanačními postupy, založenými zpravidla na čerpání a zasakování podzemní vody, umožňují tyto in-situ metody, založené na chemických reakcích kontaminantu, rychlé a efektivní dosažení cílových limitů sanace. Hlavní výhodou metody použití železných nanočástic v porovnání s ostatními sanačními postupy, které využívají k rozkladu kontaminantů v horninovém prostředí chemických činidel, je efektivnost z pohledu spotřeby činidla a šetrnost k životnímu prostředí.

Redukční vlastnosti železných částic a jejich použití na různé typy kontaminantů byly popsány již v 70-tých letech 20. století. Tyto principy byly využívány při použití železných špon jako náplně do reaktivních bariér k čištění kontaminované vody. Elementární železo ve formě nanočástic však s sebou přináší nové vlastnosti, které v posledních letech vedly k velkému zájmu o tuto technologii. Hlavní výhody použití nanočástic nulmocného železa ( $\text{nanoFe}^0$ ) jsou reaktivita a možnost migrace horninovým prostředím. Obrovský měrný povrch nanočástic přináší až o čtyři řády vyšší reaktivitu a tím i řádově nižší časy nutné k reakci s kontaminací. Druhá výhoda spojená s migračními vlastnostmi  $\text{nanoFe}^0$  ovlivňuje způsob jejich aplikace do horninového prostředí. Lze je tak jednoduše a levně aplikovat do horninového prostředí pomocí vrtů a vlivem proudění podzemní vody mohou být dále transportovány.

Cílem předkládané disertační práce je prohloubení znalostí o možnostech použití této sanační technologie, přičemž též práce je zaměřeno na migrační vlastnosti železných nanočástic. Dílčí cíle této práce jsou věnovány: popisu dějů, které mají vliv na migraci  $\text{nanoFe}^0$ ; návrhu a provedení laboratorních postupů, kterými lze experimentálně ověřit migrační vlastnosti železných nanočástic; návrhu vhodného transportního modelu určeného k predikci migrace nanočástic na základě výsledků kolonových experimentů; a ověření transportního modelu  $\text{nanoFe}^0$  na lokalitě Piešťany (Slovensko).

Výsledkem práce je identifikace tří velikostních frakcí  $\text{nanoFe}^0$ , které se liší svými migračními vlastnostmi a které mohou být modelovány za pomoci předloženého matematického modelu. Tyto frakce byly identifikovány v různých poměrech pro různé vzorky  $\text{nanoFe}^0$ . Na základě laboratorních kolonových experimentů provedených se vzorky

horninového prostředí z lokality Piešťany byl kalibrován matematický model, který byl následně úspěšně použit k odhadu migrace  $\text{nanoFe}^0$  na lokalitě.

#### **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Nulmocné nanoželezo, sanace, oxidačně-redukční reakce, chlorované uhlovodíky, migrace nanočástic, kolonové experimenty, matematické modelování.

## ABSTRACT

The application of zero valent iron nanoparticles for in-situ remediation of contaminated environment is a very promising technology. Effectiveness of this technology for removal of a wide range of contaminants was proved by recent studies. Compared to traditional remediation techniques based on pumping and injection of water, the new in-situ methods based on chemical reactions with a contaminant allow rapid and efficient achievement of the remediation target limits. The main advantage of iron nanoparticles over the other remediation methods, which use chemical agents for degradation of contaminants, is the effectiveness of chemical agents consumption and the friendliness to the environment.

The reductive properties of zero-valent iron particles and their application to various types of contaminants are known since the 70's of the last century. These principles were used for cleaning of contaminated groundwater in reactive barriers filled with iron shavings. Elementary iron nanoparticles have new properties, which lead to a big interest in this technology. The main advantage in an application of zero-valent iron nanoparticles ( $\text{nanoFe}^0$ ) is their reactivity and the possibility of migration through the aquifer. The enormous specific surface area of the nanoparticles brings more than  $10^4$  times higher reactivity (compared to iron shavings), which leads to faster reduction of contaminant. The second advantage affects the application method.  $\text{NanoFe}^0$  could be injected to the underground very easily and cheaply by the water injection into the application wells. Subsequently, nanoparticles could be transported by groundwater flow.

The main focus is the study of migration properties of iron nanoparticles, which leads to the better understanding of this remediation technique of  $\text{nanoFe}^0$ . The sections of this work are following: description of processes that can affect the migration of  $\text{nanoFe}^0$ ; suggestion and execution of laboratory techniques that can be used to prove the migration properties of  $\text{nanoFe}^0$ ; formulation of suitable transport model of  $\text{nanoFe}^0$  created on the experimental data given by the column tests; and transport model verification at locality Piešťany (Slovakia).

The result of this work is the identification of three nanoparticle size distributions (three fractions) that differ by migration properties and can be modeled by the presented mathematical model. These fractions were identified at different ratio for varied type of iron nanoparticles. Mathematical model of  $\text{nanoFe}^0$  migration was calibrated using data obtained by the laboratory column experiment with samples of aquifer material from locality Piešťany.

This model was consequently used successfully to predict the migration of nanoFe<sup>0</sup> on the locality.

**KEY WORDS:**

Zero valent iron nanoparticles, remediation, oxidative-reductive reaction, chlorinated hydrocarbons, nanoparticles migration, column experiments, mathematical modeling.



## **PROHLÁŠENÍ**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou doktorskou disertační práci se plně vztahuje Zákon č. 121/2000 Sb., zákon o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřeby TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Doktorskou disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedených zdrojů a na základě konzultace se školitelem disertační práce a ostatními odborníky v oboru.

Datum: 24.6.2009

Podpis: .....

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem, díky kterým mohla vzniknout tato práce. Miroslavu Černíkovi za vedení v celém mém doktorském studiu a při tvorbě této práce, Petru Kvapilovi za cenné rady a konzultace, Tomáši Pluhařovi za technickou pomoc při realizaci kolonových experimentů a Lence Lacinové a Štěpánce Klímkové za pomoc v laboratoři.

Dále bych chtěl poděkovat Romaně Šuráňové za trpělivost, se kterou přistupovala k jazykovým a obsahovým korekturám mého textu.

Dílčí cíle této práce byly na Technické univerzitě v Liberci řešeny v rámci některých vědecko-výzkumných projektů. Proto bych chtěl dále poděkovat MŠMT, AV ČR a FRVŠ.

Poslední dík bych chtěl věnovat mé manželce Míše za její podporu a toleranci k mé práci.

## OBSAH

Seznam použitých zkratk	11
Seznam obrázků	12
Seznam tabulek	14
1 Úvod	15
2 Teoretická část	18
2.1 Typy chlorovaných uhlovodíků a jejich vlastnosti	19
2.2 Přehled vybraných oxidačně-redukčních metod využívaných pro sanaci horninového prostředí	21
2.2.1 Oxidační metody ISCO (in-situ chemická oxidace)	22
2.2.2 Redukční metody	24
2.2.3 Redukce pomocí nanoFe <sup>0</sup>	27
2.3 Kinetika chemické reakce	42
2.3.1 Identifikace řádu diferenciální rovnice chemické reakce	42
2.4 Lineární regrese	43
2.5 Metody měření hydrogeologických vlastností hornin	45
2.5.1 Měření efektivní pórovitosti hornin	45
2.5.2 Měření koeficientu filtrace horniny metodou proměnného hydraulického spádu	45
2.6 Velikostní distribuce nanočástic a povrchový náboj (potenciál zeta)	46
2.6.1 Potenciál zeta a elektrická dvojvrstva	47
2.6.2 Měření velikostní distribuce částic metodou dynamického rozptylu světla	48
2.6.3 Měření povrchového náboje částic metodou fázové analýzy rozptýleného světla	49
2.7 Kolonové experimenty	49
2.8 Numerické modelování proudění podzemní vody – transportní modely	52
2.8.1 Koncepční model	53
2.8.2 Vstupní data modelu proudění	53
2.8.3 Okrajové podmínky	53
2.8.4 Nejčastěji používané softwarové nástroje	54
2.8.5 PROCESSING MODFLOW PRO <sup>®</sup>	54
3 Praktická část	56
3.1 Třepací testy – popis rozkladu CHC použitím nanoFe <sup>0</sup>	56
3.1.1 Metodika třepacích testů	56
3.1.2 Eliminace přirozeného poklesu koncentrací podle slepého vzorku	59
3.2 Kolonové experimenty – testování migračních vlastností nanoFe <sup>0</sup>	60
3.2.1 Kolonové experimenty I	61
3.2.2 Vliv způsobu zasakování na migraci nanoFe <sup>0</sup>	64
3.2.3 Stopovací testy	66
3.2.4 Testování migrace železných nanočástic	67
3.2.5 Kolonové experimenty II	69

3.2.6	Měření celkové koncentrace Fe ve vzorcích z kolony .....	71
3.3	Lokalita Piešťany – pilotní aplikace nanoFe <sup>0</sup> .....	72
3.3.1	Popis lokality Piešťany .....	72
3.3.2	Aplikace nanoFe <sup>0</sup> na lokalitě .....	73
3.3.3	Parametry proudového a transportního modelu .....	74
4	Výsledky a diskuze .....	76
4.1	Třepací testy .....	76
4.1.1	Určení řádu kinetiky rozkladu CHC pomocí nanoFe <sup>0</sup> .....	76
4.1.2	Naměřené poklesy koncentrací CHC vlivem reakce s nanoFe <sup>0</sup> .....	78
4.1.3	Třepací testy – diskuze výsledků .....	84
4.2	Měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich povrchového náboje .....	86
4.2.1	Příprava vzorků .....	86
4.2.2	Výsledky měření velikostní distribuce .....	87
4.2.3	Diskuze výsledků měření velikostní distribuce nanoFe <sup>0</sup> .....	92
4.3	Kolonové testy .....	93
4.3.1	Kolonový experiment 1 .....	94
4.3.2	Kolonový experiment 2 .....	97
4.3.3	Kolonový experiment 3 .....	98
4.3.4	Kolonový experiment 4 .....	104
4.3.5	Kolonový experiment 5 .....	109
4.3.6	Porovnání výsledků kolonových testů 4 – 8 .....	113
4.3.7	Kolonový experiment 14 – Piešťany .....	115
4.4	Numerické modelování migrace nanoFe <sup>0</sup> .....	126
4.4.1	Model migrace nanoFe <sup>0</sup> – kolonový experiment 14 (Piešťany) .....	127
4.4.2	Model migrace nanoFe <sup>0</sup> na lokalitě Piešťany při sanačním zásahu .....	131
4.5	Navržená metodika kolonových experimentů zaměřených na migraci železných nanočástic .....	135
4.5.1	Příprava horniny a měření základních geologických vlastností .....	135
4.5.2	Sestavení kolony .....	135
4.5.3	Stopovací zkoušky .....	137
4.5.4	Metoda aplikace nanoFe <sup>0</sup> .....	137
4.5.5	Měření koncentrace celkového Fe v koloně .....	139
5	Závěr .....	140
5.1	Třepací testy .....	140
5.2	Měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich povrchového náboje .....	141
5.3	Kolonové testy .....	142
5.4	Numerické modelování migrace nanoFe <sup>0</sup> .....	143
	Literatura .....	145
	Seznam publikací v průběhu doktorského studia .....	150

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

<b>AV ČR</b>	Akademie věd České republiky
<b>Cond</b>	Conductivity (vodivost) [S/m]
<b>DCE</b>	1,2-cis dichlorethen
<b>DDT</b>	organochlorový insekticid
<b>DLS</b>	Dynamic Light Scattering (dynamický rozptyl světla)
<b>DNAPL</b>	Dense Non Aqueous Liquid Phase (nevodná organická fáze)
<b>FRVŠ</b>	Fond rozvoje vysokých škol
<b>HRC</b>	Hydrogen Release Compound (látku uvolňující vodík)
<b>CHC</b>	Chlorinated HydroCarbons (chlorované uhlovodíky)
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometers (optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem)
<b>L</b>	litr
<b>MŠMT</b>	Ministerstvo školství mládeže a tělovýchovy
<b>MTBE</b>	methylerciární butylethen
<b>ORP</b>	oxidačně-redukční potenciál [mV]
<b>p,p'-DDT</b>	1,1,1-trichlor-2-(2-chlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)ethen
<b>PAU</b>	polycyklické aromatické uhlovodíky
<b>PCB</b>	polychlorované bifenyly
<b>PCE</b>	tetrachlorethen
<b>pH</b>	-log aktivity volných iontů H <sup>+</sup>
<b>RNIP</b>	Rare Nano Iron Particles (nanočástice nulmocného železa)
<b>SW</b>	Software
<b>TCA</b>	trichlorethan
<b>TCE</b>	trichlorethen
<b>VC</b>	vynilchlorid
<b>V<sub>0</sub></b>	pórový objem

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Struktura PCE.....	19
Obr. 2	Struktura TCE. ....	19
Obr. 3	Struktura DCE: a) 1,2-cis DCE; b) 1,2-trans DCE; c) 1,1 DCE. ....	20
Obr. 4	Struktura VC. ....	20
Obr. 5	Struktura ethenu. ....	21
Obr. 6	Struktura ethanu. ....	21
Obr. 7	Schéma postupného rozkladu CHC v důsledku biodegradabilních procesů. ....	21
Obr. 8	Schéma rozkladu CHC pomocí iontů manganistanu. ....	23
Obr. 9	Fermentace kyseliny mléčné na kyselinu propionovou a octovou. ....	25
Obr. 10	Příklad použití podzemní těsnicí stěny – lokalita AUTOPAL s.r.o. – Nový Jičín. ....	27
Obr. 11	Využití povrchu nanočástice. ....	29
Obr. 12	Oxidace nanoFe <sup>0</sup> vzdušným kyslíkem. ....	30
Obr. 13	Schéma rozkladu CHC pomocí nanoFe <sup>0</sup> . ....	33
Obr. 14	In-situ mikrogramf znázorňující kinetiku agregace nanočástic RNIP ve vodě. ....	34
Obr. 15	Struktura Fe/Pd nanočástic. ....	38
Obr. 16	Polymaleinová kyselina.....	39
Obr. 17	Barel nanoFe <sup>0</sup> – výrobce TODA. ....	39
Obr. 18	Redukční pec. ....	40
Obr. 19	TEM snímky nanočástic NANOFER 25S.....	40
Obr. 20	TEM snímky nanočástic NANOFER 25.....	41
Obr. 21	SEM snímky nanočástic NANOFER 25N.....	41
Obr. 22	Příklady charakteristických grafů.....	42
Obr. 23	Blokové schéma metody. ....	46
Obr. 24	Potenciál zeta a elektrická dvojrůžstva. ....	48
Obr. 25	Vybavení laboratoře experimentálních postupů na Technické univerzitě v Liberci. ....	48
Obr. 26	Příklad uspořádání kolonového testu simulujícího reaktivní bariéru s náplní Fe špon. ....	50
Obr. 27	Možná uspořádání kolonových testů pro migraci nanočástic horninou. ....	50
Obr. 28	Schéma kolonového testu pro modelování 2D migrace nanoFe <sup>0</sup> . ....	51
Obr. 29	Vertikální rotační třepačky PluNoTech <sup>®</sup> s.r.o. ....	58
Obr. 30	Příprava vzorku pro test; foto připravených vzorků v zábrusových sklenicích. ....	59
Obr. 31	Příklad stanovení korelačního koeficientu poklesu koncentrace slepého vzorku. ....	60
Obr. 32	Blokové schéma kolonových experimentů.....	62
Obr. 33	Puklina v jílovité hornině. ....	63
Obr. 34	Výsledek aplikace nanoFe <sup>0</sup> pomocí injekční stříkačky. ....	65
Obr. 35	Vrstva částic železa po aplikaci dávkovacím čerpadlem. ....	65
Obr. 36	Graf naměřené koncentrace výstupní vodivosti v čase, získaný při stopovací zkoušce.....	67
Obr. 37	Určení pórového objemu pomocí stopovací zkoušky (kontinuálním dávkováním). ....	67
Obr. 38	Blokové schéma uspořádání kolonových testů II.....	70
Obr. 39	Foto uspořádání kolonových experimentů II.....	70
Obr. 40	Kolonové testy II.....	71
Obr. 41	Lokalita Piešťany: kontaminovaná oblast. ....	73
Obr. 42	Lokalita Piešťany: schéma aplikačního a pozorovacích vrtů pro aplikaci nanoFe <sup>0</sup> . ....	74
Obr. 43	Schématický model rozpadu CHC. ....	78
Obr. 44	„Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – pokles koncentrace sumy CHC.....	81
Obr. 45	„Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – poklesy koncentrací složek CHC.....	81
Obr. 46	„Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – měření fyzikálně-chemických parametrů. ....	81
Obr. 47	„Olomouc + voda“ – pokles koncentrace sumy CHC.....	83
Obr. 48	„Olomouc + voda“ – poklesy koncentrací složek CHC. ....	83
Obr. 49	„Olomouc + voda“ – měření fyzikálně-chemických parametrů.....	83
Obr. 50	Závislost kinetické konstanty redukce sumy CHC na koncentraci nanoFe <sup>0</sup> . ....	85

Obr. 51	RNIP-10E (1 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	88
Obr. 52	RNIP-10E (10 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	88
Obr. 53	RNIP-10E (100 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	89
Obr. 54	RNIP-10E (300 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	89
Obr. 55	25S (5 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	90
Obr. 56	25S (10 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	91
Obr. 57	25S (100 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	91
Obr. 58	25S (300 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.	92
Obr. 59	Kolonový experiment 1 – stopovací zkouška.	95
Obr. 60	Kolonový experiment 1: změřený průběh ORP vody na výstupu z kolony.	96
Obr. 61	Kolonový experiment 1: fotografie po aplikaci nanoFe <sup>0</sup> .	96
Obr. 62	Kolonový experiment 2: stopovací zkouška.	97
Obr. 63	Kolonový experiment 2: průběh zásaku nanoFe <sup>0</sup> .	98
Obr. 64	Kolonový experiment 3: stopovací zkouška.	98
Obr. 65	Kolonový experiment 3: průběh zásaku nanoFe <sup>0</sup> .	99
Obr. 66	Kolonový experiment 3: ukončení zásaku nanoFe <sup>0</sup> .	100
Obr. 67	Kolonový experiment 3: voda z výstupu kolony s obsahem nanočástic.	100
Obr. 68	Kolonový experiment 3: koncentrace Fe <sup>2+</sup> ve vodě na výstupu z kolony.	101
Obr. 69	Kolonový experiment 3: usazování agregátů na povrchu kolony.	103
Obr. 70	Kolonový experiment 3: migrace nanočástic po ukončení dávkování suspenze.	103
Obr. 71	Kumulativní graf výsledků síťové analýzy použitého písku.	104
Obr. 72	Kolonový experiment 4: stopovací zkouška.	105
Obr. 73	Kolonový experiment 4: průběh zásaku nanoFe <sup>0</sup> .	106
Obr. 74	Kolonový experiment 4: kolona po ukončení dávkování.	106
Obr. 75	Kolonový experiment 4: migrace železných nanočástic celým objemem horniny.	106
Obr. 76	Kolonový experiment 4: odebrané vzorky zeminy.	107
Obr. 77	Kolonový experiment 4: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích.	108
Obr. 78	Kolonový experiment 4: určení podílu frakcí nanoFe <sup>0</sup> .	109
Obr. 79	Kolonový experiment 5: stopovací zkouška.	110
Obr. 80	Kolonový experiment 5: graf množství změřeného celkového Fe.	111
Obr. 81	Kolonový experiment 5: určení podílu frakcí nanoFe <sup>0</sup> .	111
Obr. 82	Kolonový experiment 4–8: a) Fe <sub>celk.</sub> ; b) měrné Fe <sub>celk.</sub> .	115
Obr. 83	Kolonový experiment 4–8: a) procentuální vyjádření množství Fe měřeného ve vzorku vztažené k celkové sumě Fe v koloně; b) kumulativní procentuální hodnoty.	115
Obr. 84	Kolonový experiment 14: odběr vzorků zeminy na lokalitě Piešťany.	116
Obr. 85	Kolonový experiment 14: kumulativní graf výsledků síťové analýzy použitého písku.	117
Obr. 86	Kolonový experiment 14: a) odplavování nečistot; b) kolona po ustálení proudění.	118
Obr. 87	Kolonový experiment 14: stopovací test 2. Aplikace stopovače pomocí jednorázové koncentrované dávky stopovače.	119
Obr. 88	Kolonový experiment 14: naměřené průběhy Cond, pH, ORP ve výstupní vodě.	120
Obr. 89	Kolonový experiment 14: záznam migrace nanoFe <sup>0</sup> kolonou.	121
Obr. 90	Kolonový experiment 14: zmražená kolona po aplikaci nanoFe <sup>0</sup> .	122
Obr. 91	Kolonový experiment 14: vzorky horniny z kolony okyselené v HCl.	122
Obr. 92	Kolonový experiment 14: měření speciace Fe ve výstupní vodě z kolony.	123
Obr. 93	Kolonový experiment 14: graf změřených koncentrací celkového Fe.	124
Obr. 94	Kolonový experiment 14: změřené koncentrace Fe <sub>celk.</sub> ve výstupní vodě z kolony.	124
Obr. 95	Kolonový experiment 14: zastoupení jednotlivých frakcí na výstupu z kolony.	126
Obr. 96	Model migrace nanoFe <sup>0</sup> kolonou 14: porovnání experimentální stopovací zkoušky s modelovými daty, pro model s 12, 7 a 5 elementy.	128
Obr. 97	Model migrace nanoFe <sup>0</sup> kolonou 14: modelový grid.	128
Obr. 98	Model migrace nanoFe <sup>0</sup> kolonou 14: výsledky modelu migrace nanoFe <sup>0</sup> kolonou.	129
Obr. 99	Model migrace nanoFe <sup>0</sup> kolonou 14: výsledky modelu migrace nanoFe <sup>0</sup> kolonou.	131
Obr. 100	Lokalita Piešťany: schéma aplikačního a pozorovacích vrtů pro aplikaci nanoFe <sup>0</sup> .	133
Obr. 101	Porovnání měřených a modelových hodnot koncentrace celkového Fe ve vrtech.	134
Obr. 102	Metodika kolonových experimentů – blokové schéma.	136

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Chemické látky odstranitelné pomocí železných nanočástic. ....	28
Tab. 2	Seznam výrobců $\text{Fe}^0$ částic. ....	36
Tab. 3	Vlastnosti některých komerčně dostupných železných nanočástic. ....	37
Tab. 4	Složení produktu TODA. ....	38
Tab. 5	Matematický popis vybraných kinetik chemické reakce. ....	42
Tab. 6	Lokalita Piešťany: parametry zasáknutí suspenze nanočástic do objektu A-3. ....	73
Tab. 7	Lokalita Piešťany: parametry proudového a transportního modelu. ....	75
Tab. 8	Porovnání vypočtených koeficientů spolehlivosti charak. grafů testovaných kinetik. ....	77
Tab. 9	Přehled třepacích experimentů. ....	79
Tab. 10	„Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – koncentrace $\text{nanoFe}^0$ Zhang ve vzorcích. ....	80
Tab. 11	„Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích. ....	80
Tab. 12	„Olomouc + voda“ – koncentrace olomouckého $\text{nanoFe}^0$ ve vzorcích. ....	82
Tab. 13	„Olomouc + voda“ – hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích. ....	82
Tab. 14	RNIP-10E: změřená velikostní distribuce částic a povrchový náboj. ....	87
Tab. 15	25S: změřená velikostní distribuce částic a povrchový náboj. ....	90
Tab. 16	Parametry kolonového experimentu 1; (* odhad). ....	94
Tab. 17	Parametry kolonového experimentu 2; (* odhad). ....	97
Tab. 18	Parametry kolonového experimentu 3; (* odhad). ....	98
Tab. 19	Sítová analýza použitého písku. ....	104
Tab. 20	Parametry kolonového experimentu 4. ....	105
Tab. 21	Kolonový experiment 4: množství celkového Fe ve vzorcích. ....	107
Tab. 22	Parametry kolonového experimentu 5. ....	110
Tab. 23	Kolonový experiment 5: množství celkového Fe ve vzorcích. ....	110
Tab. 24	Kolonový experiment 5: bilance Fe. ....	112
Tab. 25	Kolonový experiment 4–8: porovnání základních parametrů experimentů. ....	113
Tab. 26	Kolonový experiment 14: sítová analýza použitého vzorku horniny. ....	117
Tab. 27	Kolonový experiment 14: parametry testu. ....	119
Tab. 28	Kolonový experiment 14: množství celkového Fe ve vzorcích. ....	123
Tab. 29	Kolonový experiment 14: bilance Fe. ....	125
Tab. 30	Model migrace $\text{nanoFe}^0$ kolonou 14: kalibrace numerické disperze. ....	128
Tab. 31	Model migrace $\text{nanoFe}^0$ kolonou 14: parametry proudového a transportního modelu kolony. ....	130
Tab. 32	Model migrace $\text{nanoFe}^0$ na lokalitě: délka simulačních period a jejich charakteristiky. ...	132



## 1 ÚVOD

Již uplynulo bezmála 50 let od proslulé přednášky nositele Nobelovy ceny za fyziku Richarda Feynmana a jeho slavného výroku „There is plenty of room at the bottom“, na výročním zasedání Americké společnosti fyziků pořádaném na California Institute of Technology v roce 1959 a Feynman v ní předložil první vizi možností vytváření materiálů a technologií na úrovni atomů a molekul. Prohlásil, že „nevidí ve fyzikálních zákonech žádnou překážku pro manipulaci s jednotlivými atomy, až to budou existující technologie umožňovat“. Věřil, že člověk v budoucnu dokáže sestavovat neobyčejně miniaturní zařízení schopné manipulovat s jednotlivými atomy. Zvláště poukázal na skutečnost, že celá živá příroda pracuje na úrovni atomů a molekul. Přitom člověk teprve před nedávnem nahlédl do tajemství základních biochemických pochodů, když se mu podařilo dešifrovat genetické kódy rostlin i živočichů. I díky této přednášce je dnes R. Feynman označován za zakladatele nanotechnologií, které se za několik posledních desetiletí rozvíjely rychlým tempem.

Stejně jako se rozvíjí ostatní vědní a průmyslová odvětví v souvislosti s rozvojem a dopadem nanotechnologií, lze podobný vstup nanotechnologií zaregistrovat i v oblasti sanace a ochrany životního prostředí. V této oblasti se jedná hlavně o nové přístupy využití známých dějů, jejich řádově efektivnější použití, popř. o zcela nové metody, jejichž vývoj umožňují jedinečné vlastnosti nových nanomateriálů.

Jednou z těchto metod, kde se projevil dopad pokroku způsobený nanotechnologiemi, je použití nanočástic nulmocného železa pro in-situ sanace horninového prostředí. Tuto metodu lze zařadit mezi moderní chemické metody sanace, které využívají k rozkladu popř. imobilizaci či snížení toxicity cílového kontaminantu chemické látky popř. směsí chemických látek. Oproti tradičním sanačním metodám, které jsou zpravidla založeny na čerpání a zasakování podzemní vody či odsávání půdního vzduchu (venting) s následným čištěním, přinášejí chemické metody sanace výhodu vyšší efektivnosti celého procesu a to jak z pohledu časové náročnosti, tak ekonomiky provozu. Nejdůležitějšími z těchto chemických metod jsou právě oxidačně-redukční metody založené na změně oxidačního stavu kontaminantu, mezi něž patří metoda sanace pomocí nanočástic nulmocného železa ( $\text{nanoFe}^0$ ).

Redukční vlastnosti železných částic a jejich použití na různé typy kontaminantů byly popsány již v 70-tých letech 20. století. Tyto principy byly a jsou využívány při použití železných špon jako náplně do reaktivních bariér využívaných k čištění kontaminované

podzemní vody. Elementární železo ve formě nanočástic však s sebou přináší nové vlastnosti, které v posledním desetiletí vedly k velkému zájmu o tuto technologii a k jejímu rozvoji. Hlavní výhody použití nanočástic nulmocného železa spočívají v jejich reaktivitě a možnosti migrace horninovým prostředím. Obrovský měrný povrch nanočástic na jednotku hmotnosti přináší až o čtyři řády vyšší reaktivitu (v porovnání s železnou šponou využívanou v reaktivních bariérách) a tím i řádově nižší časy nutné k reakci s kontaminací. Druhá výhoda spojená s migračními vlastnostmi nanoFe<sup>0</sup> ovlivňuje způsob jejich aplikace a další chování v horninovém prostředí. Díky jejich velikosti je lze jednoduše a levně aplikovat formou vodné suspenze pomocí vrtů do horninového prostředí a vlivem proudění podzemní vody mohou být dále transportovány. Další výhoda v porovnání s ostatními chemickými sanačními postupy je efektivnost z pohledu spotřeby činidla a šetrnost k životnímu prostředí. Šetrnost k životnímu prostředí je dána přirozeným výskytem železa a jeho sloučenin v zemské kůře. Železo je po hliníku druhým nejrozšířenějším kovem a v zemské kůře tvoří cca 5 % hmotnostního podílu. Při použití železných nanočástic je tedy horninové prostředí stimulováno přirozenou látkou, která po zreagování prakticky nezatěžuje okolí.

Od první pilotní aplikace, která byla v roce 2001 provedena v USA, byla uskutečněna řada pilotních testů. Převážná část studií, které se touto metodou zabývají, je zaměřena na reaktivní vlastnosti nanoFe<sup>0</sup> a jejich použití na různé typy kontaminantů. Tato oblast už je v dnešní době poměrně dobře prozkoumána a bylo objeveno více než 70 typů látek, na které mohou být železné nanočástice efektivně použity. Stále však probíhá výzkum v oblasti migrace a migrační stability nanočástic, který je primárně zaměřen na hledání vhodných materiálů zabraňujících agregaci částic při zachování jejich reaktivity. Migrační vlastnosti nanoFe<sup>0</sup> jsou studovány pomocí experimentů využívajících k simulaci horninového prostředí dobře propustných homogenních materiálů, jejichž charakteristiky jsou poměrně vzdálené reálné hornině a často poskytují zavádějící optimistické informace o migraci nanoFe<sup>0</sup>, které se podstatně liší od výsledků získaných při aplikacích na lokalitách.

Cílem předkládané disertační práce je prohloubení znalostí o možnostech použití této sanační technologie a to hlavně z pohledu aplikačního. Těžiště práce je pak zaměřeno na migrační vlastnosti železných nanočástic a hledání vhodných postupů pro testování migrace v reálných horninách. Dílčí cíle této práce jsou věnovány: reaktivním vlastnostem nanoFe<sup>0</sup> při použití na redukci chlorovaných uhlovodíků; měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich stabilitě v čase; návrhu a provedení laboratorních postupů, kterými lze experimentálně ověřit migrační vlastnosti železných nanočástic; návrhu vhodného

transportního modelu určeného k predikci migrace nanočástic na základě výsledků kolonových experimentů; a ověření transportního modelu nanoFe<sup>0</sup> získaného při kolonovém testu s konkrétní horninou z lokality, na které byla provedena aplikace nanoFe<sup>0</sup>.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Jak již bylo uvedeno výše, tato práce se zabývá odstraňováním (rozkladem) kontaminantů přítomných v horninovém prostředí s využitím nanočástic nulmocného železa. V našem konkrétním případě jsou hlavní skupinou kontaminantů chlorované uhlovodíky (CHC – chlorinated hydrocarbons). Zaměření na CHC není náhodné, ale je dáno jejich častým výskytem jako kontaminující látky a to jak na území České republiky tak i v zahraničí. Dalším faktorem, který podmiňuje pro podrobnější zkoumání právě tento typ kontaminace, je jejich vysoká rizikovost pro životní prostředí a zdraví člověka. Převážná část takovéto kontaminace má původ v areálech průmyslových podniků, kde vlivem nedostatečného zabezpečení provozů nebo skladů s nebezpečnými chemikáliemi docházelo (a někde bohužel stále ještě dochází) k úniku CHC do okolí. Následně mohou být takto uniklé látky zasáknuty do horninového prostředí srážkovými vodami, popř. při záplavách. Tímto způsobem může být kontaminována podzemní voda a nic nebrání dalšímu šíření kontaminace od zdroje znečištění ve směru toku podzemní vody a následnému kontaktu s biotou.

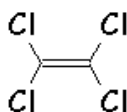
Teoretická část disertační práce popisuje základ informací nutných k pochopení problematiky rozkladu CHC v horninovém prostředí pomocí železných nanočástic. První podkapitola je věnována popisu typů a základních vlastností nejrozšířenějších druhů CHC kontaminujících horninové prostředí. Navazující kapitola popisuje sanační postupy, které mohou být uplatněny při in-situ aplikacích, přičemž podstatná část této kapitoly je zaměřena právě na využití nanoFe<sup>0</sup> pro sanace. V další kapitole jsou popsány typy kinetiky nejčastěji využívané pro popsání chemických reakcí, jejich matematický popis a praktický postup, jakým způsobem je možné identifikovat kinetiku konkrétní reakce. V navazující kapitole jsou popsány metody měření hydrogeologických vlastností hornin, které byly použity v rámci této práce. Další kapitola je věnována měření vlastností železných nanočástic, které se zásadním způsobem podílejí na jejich migračních schopnostech horninovým prostředím (velikostní distribuce, povrchový náboj). V navazující kapitole jsou popsány metody, kterými jsou měřeny migrační schopnosti nanočástic v horninovém prostředí. V poslední kapitole teoretické části jsou popsány možné přístupy při vytváření modelů proudění a transportu látek v horninovém prostředí s využitím komerčních softwarů a způsob, kterým jsou tyto dva modely řešeny v použitém programu Processing Modflow Pro<sup>®</sup>.

## 2.1 Typy chlorovaných uhlovodíků a jejich vlastnosti

CHC je skupina chemických látek rozpustných ve vodě, jejichž rozpustnost klesá se zmenšujícím se počtem vázaných chlorů od vinylchloridu až po tetrachlorethen. Kromě toho mají tendenci tvořit samostatnou nevodnou organickou fází (DNAPL), která je těžší než voda a má tendenci se kumulovat v nepropustných kapsách horninového prostředí. Odtud může docházet např. vlivem srážkových vod k pomalému rozpouštění do podzemní vody a tím se tyto akumulace stávají velmi dlouhodobým zdrojem kontaminace.

### Tetrachlorethen – $C_2Cl_4$ – PCE

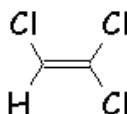
Zdraví škodlivý, nebezpečný pro životní prostředí, karcinogenní látka, toxický pro vodní organismy, ve vodním prostředí může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky. Má tendenci hromadit se v sedimentech, půdě a v biomase vodních organismů. Chemicky stálý. V přírodě se prakticky netvoří, pochází především z chemického průmyslu. Používá se jako přípravek k odmašťování kovových součástí s velmi členitým povrchem před další povrchovou úpravou, v textilním, kožedělném a sklářském průmyslu.



Obr. 1 Struktura PCE.

### Trichlorethen – $C_2HCl_3$ – TCE

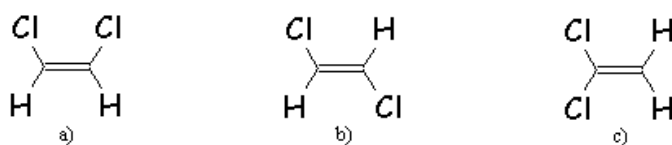
Zdraví škodlivá, karcinogenní látka. Možné nebezpečí nevratných účinků. Škodlivý pro vodní organismy, ve vodním prostředí může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky. Tendence hromadit se v sedimentech, půdě, biomase vodních organismů, toxický. Chemicky stálý. Rozpustný ve vodě. Používá se hlavně v čistírnách textilu, strojírenském průmyslu (odmašťování kovů), chemickém průmyslu (výroba čistících a odmašťovacích prostředků, rozpouštědel tuků, olejů, vosků, kaučuku a pryskyřic).



Obr. 2 Struktura TCE.

### Dichloretheny – $C_2H_2Cl_2$ – DCE

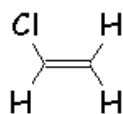
Vyskytuje se v několika různých konfiguracích (viz Obr. 3), které se liší pozicí chlóru v molekule. Z pohledu formálního náboje uhlíku však představují stejnou situaci. Ve směsi DCE pak většinou převažuje koncentrace 1,2-cis DCE (při postupném rozkladu složitějších ethenů je nejčastějším meziproduktem – vzniká i při biodegradabilním rozkladu). Vysoce hořlavý, zdraví škodlivý, škodlivý pro vodní organismy, ve vodním prostředí může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky. Je toxický a má narkotické účinky, velmi karcinogenní. Tendence hromadit se v sedimentech, půdě a biomase vodních organismů. Rozpustný ve vodě. Chemicky stálý. V přírodě se prakticky netvoří. Možnými zdroji jsou chemický průmysl, zemědělství.



Obr. 3     Struktura DCE: a) 1,2-cis DCE; b) 1,2-trans DCE; c) 1,1 DCE.

### Vinylchlorid – $C_2H_3Cl$ – VC

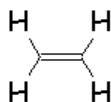
Používá se pro výrobu polyvinylchloridu (PVC). Produkt rozkladu jiných uměle vyrobených chemikálií v životním prostředí. Jakýkoliv zbytek v půdě je vysoce mobilní a může se vyluhovat do podzemní vody. Rozklad v půdě a ve vodě spíše pozvolný, a proto má tendenci se hromadit, což je častým problémem přirozených biodegradačních procesů. Způsobuje rakovinu a genetické poruchy. Vliv na krev, cévy, mozek, srdce, imunitní systém.



Obr. 4     Struktura VC.

### Ethen – $C_2H_4$

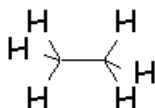
Bezbarvý plyn, jednoduchý alken (nenasycený uhlovodík s jednou dvojitou uhlíkovou vazbou). Dobře rozpustný v organických rozpouštědlech, na vzduchu hoří. Při vysoké koncentraci se dříve používal jako omamný prostředek. Ethen je výchozí materiál k výrobě četných organických sloučenin jako chlorethanol, chlorethan, propan, ethanal, buten a dalších mnoha látek jako polyethylen, polyvinylchlorid, polyester aj.



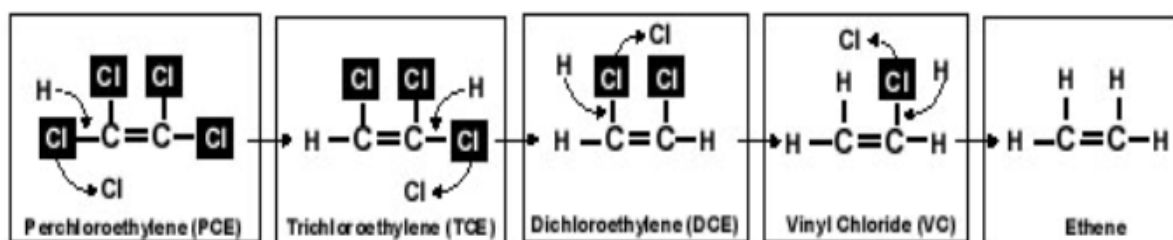
Obr. 5 Struktura ethenu.

## Ethan –C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Druhý nejjednodušší nasycený uhlovodík patřící mezi alkany. Za normálních podmínek je to bezbarvý hořlavý plyn bez zápachu jen nepatrně těžší než vzduch. Při vdechnutí má slabě narkotické účinky. Ethan je významnou chemickou surovinou, která je zpracovávána především v nalezištích zemního plynu a v petrochemických závodech, kde odpadá při zpracování ropy. Používá se jako výchozí materiál k výrobě ethenu, vinylchloridu a pro výrobu plastů. V chladiřnictví využíván jako teplotnosné médium.



Obr. 6 Struktura ethanu.



Obr. 7 Schéma postupného rozkladu CHC v důsledku biodegradabilních procesů. Zdroj: [1].

## 2.2 Přehled vybraných oxidačně-redukčních metod využívaných pro sanaci horninového prostředí

Při sanaci horninového prostředí za pomoci železných nanočástic je znečištění chemicky redukováno reakcemi s elementárním železem. Pro sanaci jsou však využívány i metody chemicky opačné – oxidační. Princip obou těchto metod (redukčních-oxidačních) je založen na transferu elektronů z jedné látky na druhou. Všechny tyto reakce lze popsat jako složené ze dvou půl-reakcí, jedné redukční reakce a druhé oxidační. Oxidovaná látka uvolňuje do systému volný elektron, který je použit pro redukci při druhé půl-reakci. Látky (sanační činidlo vs. kontaminant) spolu tedy komunikují přes „volný elektron“ a dochází tak k látkové přeměně (např. PCE je redukován na ethen za výměny atomů chlorů za protony). V

uzavřeném systému zůstává celkový náboj konstantní, nemůže tedy probíhat redukce jedné látky bez oxidace látky jiné. V následujícím textu budou přiblíženy některé oxidačně-redukční metody využívané pro sanaci.

### **2.2.1 Oxidační metody ISCO (in-situ chemická oxidace)**

Princip spočívá v infiltraci oxidačního činidla do oblasti kontaminace tak, aby došlo k chemické oxidaci kontaminujících látek přítomných v horninovém prostředí na netoxické nebo méně toxické, případně méně mobilní produkty [2]. Toho lze docílit přidáním vhodného oxidačního činidla, přičemž jeho volba je podmíněna druhem kontaminace. Příkladem oxidačních činidel jsou ozón, peroxid vodíku, chlornan, chlor a oxid chloričitý, manganistan, peroxosíran.

Tyto metody jsou použitelné pro sanaci saturované i nesaturované zóny v zásadě pro jakýkoli kontaminant, který je oxidovatelný za vzniku netoxických nebo méně toxických produktů. V praxi jsou používány pro odstranění CHC, ropných uhlovodíků, monoaromatických uhlovodíků, methylterciárního butyletheru (MTBE), fenolů, polychlorovaných bifenyků (PCB), chlorovaných benzénů, polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), výbušnin, organických pesticidů, insekticidů a herbicidů [2].

Jako hlavní výhody oxidačních metod jsou zpravidla uváděny: rychlý rozklad kontaminantů; tvorba netoxických koncových produktů; při aplikaci prakticky nevznikají odpady, které by musely být dále zpracovány. Podstatnou nevýhodou je nutnost zoxidovat celé prostředí, což může mít řadu negativních dopadů. Například při pilotní aplikaci manganistanu draselného na lokalitě Kuřivody, bylo na základě spotřebovaného množství reaktantu odhadnuto, že přibližně 95 % aplikovaného  $\text{KMnO}_4$  bylo spotřebováno na reakce s okolní horninou a organickou hmotou [3]. Tím může docházet k uvolňování toxických těžkých kovů do podzemní vody.

Aplikace oxidačního činidla tak může přinášet na lokalitu neúměrně vysoké riziko z hlediska ochrany lidského zdraví a přírody.

#### **2.2.1.1 ISCO za pomoci manganistanu**

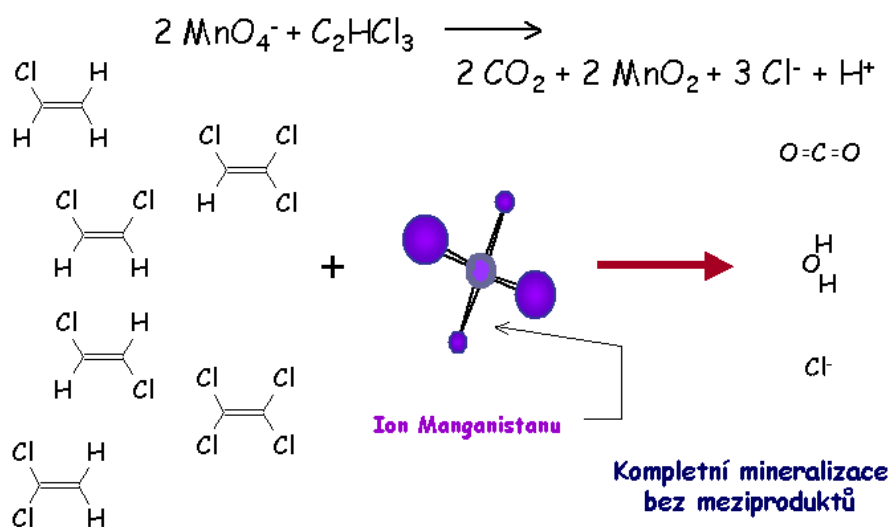
Obecně mohou být použity dvě formy manganistanu – manganistan sodný  $\text{NaMnO}_4$  a manganistan draselný  $\text{KMnO}_4$ , přičemž druhá forma je cenově dostupnější. Tato metoda byla již úspěšně použita na mnoha lokalitách (včetně ČR) pro sanaci saturované zóny znečištěné CHC [3], [4], [5]. V rámci sanace lokality Kuřivody proběhl na této lokalitě také pilotní test zaměřený na využití  $\text{KMnO}_4$  pro oxidaci CHC. V případě PCE, který je nejčastějším



zástupcem této skupiny, probíhá reakce podle (1). Manganistan draselný může být použit i pro destrukci dalších organických látek, např. aromatů, fenolů, pesticidů a organických kyselin. Výsledným produktem redukce manganistanu jsou málo rozpustné oxidy manganu ( $\text{MnO}_2$ ), které do horninového prostředí vnášejí dodatečnou (někdy významnou) sorpční kapacitu. Na Obr. 8 je pak znázorněno schéma rozkladu CHC pomocí manganistanu [2].



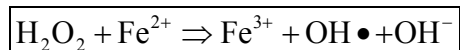
(1) Rovnice rozkladu PCE pomocí  $\text{KMnO}_4$ . Zdroj: [2].



Obr. 8 Schéma rozkladu CHC pomocí iontů manganistanu. Zdroj: [1].

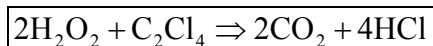
### 2.2.1.2 Fentonovo činidlo

Destrukční účinek peroxidu vodíku na organické kontaminanty je zprostředkován hydroxylovými radikály, které z peroxidu vodíku přechodně vznikají (2). Tvorbu těchto radikálů podporuje přítomnost železnatých iontů ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Směs peroxidu vodíku a železnatých iontů bývá označována jako Fentonovo činidlo.



(2) Zdroj: [2].

Pokud je jako kontaminant opět uvažován PCE, poté princip jeho rozkladu peroxidem vodíku naznačuje zjednodušená rovnice (3).



(3) Zdroj: [2].

Použití peroxidu vodíku v rámci ISCO bývá často uváděno jako výhodné pro sanaci PAU, ropných uhlovodíků a také chlorovaných rozpouštědel. V případě použití Fentonova činidla je zásadní otázka jeho správné přípravy tak, aby činidlo bylo stabilní po celou dobu zasakování. Na stabilitu Fentonova činidla má podstatný vliv pH a teplota. Hlavní nevýhody spojené s jeho použitím spočívají v obtížném nakládání s chemikáliemi. Při jeho aplikaci je většinou potřeba velkého množství chemikálií, což ztěžuje manipulaci s nimi. To vše ještě ztěžuje nestálost peroxidu a nutnost upravit pH na potřebnou hodnotu pro dosažení vhodných reakčních podmínek. Velmi důležitý je způsob aplikace peroxidu vodíku a katalyzátoru, který musí být řízený, aby se zabránilo rychlému průběhu oxidační reakce [2].

### 2.2.2 Redukční metody

Princip redukčních metod je podobný jako u metod oxidačních, je však použito redukčního činidla (tzn. látka schopná dodávat do systému volný elektron, který slouží při dalších reakcích). V případě in-situ metody je do místa výskytu kontaminace zasáknuto redukční činidlo za účelem rozložení kontaminace, snížení její toxicity, popř. její imobilizace. Jako redukční činidla jsou v praxi používány částice nulmocného železa (železné špony, makro/nano Fe), nebo protony uvolněné biochemicky (např. z kyseliny mléčné, HRC-polymeru uvolňujícího kyselinu mléčnou, melasy, syrovátky apod.).

Hlavní výhodou redukčních metod oproti oxidačním je jejich selektivnost. V přírodě se přirozeně vyskytuje méně látek, které jsou schopny redukce a naopak existuje velké množství látek, které lze oxidovat. Při použití oxidačního činidla je nutno počítat i s oxidací přirozeně se vyskytujícími látkami, což se výrazně podílí na spotřebě činidel. Oproti tomu redukční metody působí selektivně pouze na kontaminant, popř. na několik málo dalších látek vyskytujících se v horninovém prostředí (voda, kyslík, sírany, nitráty), jejich použití je tedy daleko selektivnější a tím i šetrnější k životnímu prostředí [6].

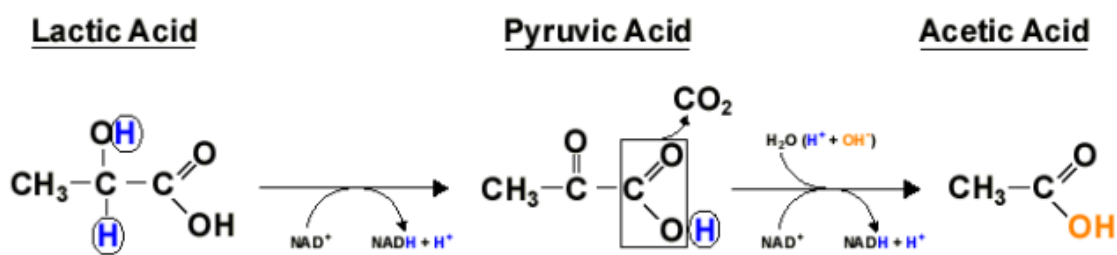
#### 2.2.2.1 Redukce za použití laktátů (mikrobiálně podpořená dechlorace)

Při použití této metody je do horninového prostředí zasáknuta kyselina mléčná (popř. HRC, melasa, syrovátka [2], [8], [9]), čímž dojde k vytvoření příznivých podmínek pro množení bakterií, které dále kyselinu mléčnou rozkládají. Při fermentaci kyseliny mléčné dochází k uvolňování atomů vodíku, který posléze slouží jako dárce elektronu pro reduktivní

reakci s kontaminantem. Postupnou fermentací se kyselina mléčná mění na kyselinu propionovou a dále na kyselinu octovou, viz Obr. 9.

V praxi je tato metoda odzkoušena a aplikována na CHC [9], [10], [12]. Při jejím použití jsou složitější CHC postupně redukovány na jednodušší, až na konečný ethen (PCE>>TCE>>DCE>>VC>>Ethen, viz Obr. 7). Ten již nepředstavuje zdravotní riziko.

Tento sanační postup je relativně jednoduchý s ohledem na aplikaci a nevyžaduje přísná bezpečnostní pravidla vzhledem k použitým chemikáliím. Dále je zde malé riziko zanášení kontaminovaného území další nebezpečnou chemikálií. Určitá omezení plynou z času potřebného na vytvoření vhodných podmínek pro redukcí CHC. Reakce nezačne hned po zasáknutí kyseliny mléčné, ale až po čase, kdy se dostatečně namnoží bakterie rozkládající kyselinu mléčnou. V některých případech také dochází k tomu, že konečným produktem reakce není nechlorovaný uhlovodík, ale reakce se zastaví u DCE či VC, které jsou odbourávány velmi pomalu a hromadí se v podzemní vodě [10]. Dalším omezením je fakt, že nelze tuto metodu použít při vysokých koncentracích CHC, protože by docházelo k odumírání bakterií. Výhodou této metody je šetrnost k životnímu prostředí, kdy pomocí přírodní látky je stimulováno horninové prostředí tak, aby docházelo k vytvoření vhodných redukčních podmínek. Podmínkou pro její použití je existence vhodných bakterií v horninovém prostředí (pokud na lokalitě nejsou, lze je však dodatečně aplikovat).



Obr. 9 Fermentace kyseliny mléčné (Lactic Acid) na kyselinu propionovou (Pyruvic Acid) a octovou (Acetic Acid). Zdroj: [1].

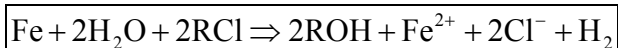
#### 2.2.2.2 Redukce s využitím částic kovů

Již v roce 1972 byl publikován článek od autorů Sweeny a Fischer (viz [13]) o využití kovového zinku při rozkladu chlorovaných pesticidů v kyselém prostředí. Tito vědci objevili, že p,p'-DDT je redukován zinkem při běžných teplotách a hlavním produktem této reakce je vyhovující ethan. V dalších dvou článcích z roku 1981 Sweeny publikoval [14], [15], jakým

způsobem by mohly být použity katalyticky aktivní prášky železa, zinku a hliníku na rozklad širokého spektra kontaminantů včetně TCE, PCE, trichlorethanu, trihalomethanu, chlorbenzenu a polychlorovaných bifenyly. Sweeny předpokládal, že redukce probíhá primárně pomocí odstranění atomů chlóru a jeho nahrazením vodíkem (viz (4)), třebaže další mechanismy mohou hrát roli. Další důležitou reakcí, kterou předpokládal, byla náhrada halogenu hydroxylovou skupinou (viz (5)). Dále předpokládal, že část železa je také spotřebovávána reakcí s vodou, ačkoli tato reakce probíhá daleko pomaleji (viz rovnice redukce vody (8)).



(4) Reduktivní dehalogenace. Zdroj: [13].



(5) Hydrolytická dehalogenace. Zdroj: [13].

Další výzkumy [16], [17] navrhovaly použití železného prášku pro odstranění TCE a TCA z podzemní vody. Zásadní pokrok těchto objevů a jejich in-situ aplikací byl však realizován až v rámci výzkumu na Univerzitě Waterloo [18]. Na lokalitách je vybudován podzemní systém složený z nepropustné těsnicí stěny, která svádí vodu obsahující kontaminaci do propustnější polohy naplněné reaktivní směsí (železnými šponami), kde následně dochází k rozkladu polutantů (viz Obr. 10). Rozšířené jsou sanační systémy, které jako reaktantu využívají železných makroskopických špon. Univerzita Waterloo je také dodnes v USA nositelem patentu pro použití nulmocných kovů v reaktivních bariérách pro sanace horninového prostředí [19] a propůjčuje komerční práva společnosti Environmental Technologies, Inc., jejímž je spoluvlastníkem.

V dnešní době je tato technologie široce využívána na celé řadě lokalit v zahraničí i ČR. Například na lokalitách v ČR, kde je sanace prováděna firmou AQUATEST a.s. to jsou: Spolchemie a.s. – Ústí nad Labem [20], AUTOPAL s.r.o. – Nový Jičín [21] a jiné.



Obr. 10 Příklad použití podzemní těsnicí stěny – lokalita AUTOPAL s.r.o. – Nový Jičín, závod Hluk. Provozovatel sanace AQUATEST a.s. Zdroj: [21].

### 2.2.3 Redukce pomocí $\text{nanoFe}^0$

Sanační postupy využívající k rozkladu (popř. imobilizaci) znečištění redukčních procesů za pomoci železných nanočástic lze použít na celou řadu kontaminantů viz Tab. 1. Jak již bylo napsáno, tato práce bude zaměřena hlavně na popsání reduktivní dehalogenace pomocí železných nanočástic, a proto zde budou popsány hlavně tyto reakce (popř. reakce probíhající v komparaci).

Princip redukce pomocí  $\text{nanoFe}^0$  je stejný jako při použití železných špon do reaktivních bariér, nanočástice však mají díky svým rozměrům řádově větší povrch na jednotku hmotnosti a díky tomu jsou také reaktivnější. Tento rozdíl je dobře patrný na Obr. 11. Nanočástice o průměru 50 nm má na svém povrchu cca 4 % všech atomů železa, oproti tomu železná špona délky 1 mm má na povrchu méně než  $10^{-4}$  % všech atomů, tzn. tedy i řádově větší reaktivnost nanočástic (až  $10^4$ krát vyšší).

Výhody použití  $\text{nanoFe}^0$  oproti makroskopickému železu jsou v zásadě tři:

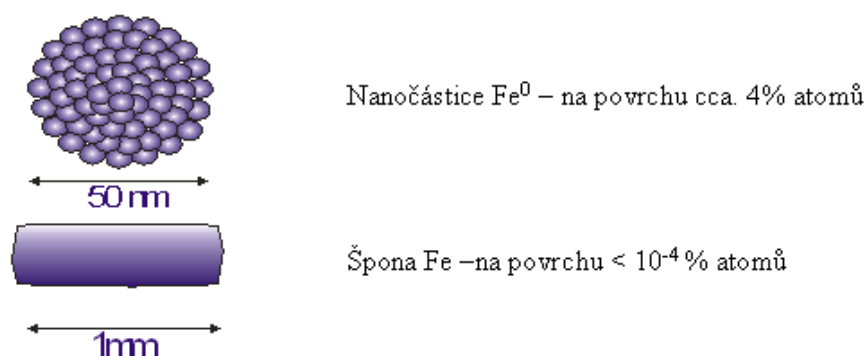
- vyšší reaktivnost nanočástic vlivem většího měrného povrchu,
- možnost jejich migrace vlivem proudění podzemní vody díky jejich velikosti,
- menší tendence k pasivaci. U makroskopického Fe dochází postupem času v důsledku chemických reakcí k pasivaci náplně a je tedy potřeba ji měnit, s čímž jsou spojeny další náklady na provoz. Toto při použití  $\text{nanoFe}^0$  odpadá.

Jedním z kritérií hodnotících účinnost sanační technologie je spotřeba činidel. Z tohoto pohledu je efektivnost redukčních metod výrazně vyšší než metod oxidačních. Tato vlastnost je dána tím, že v horninovém prostředí se přirozeně vyskytuje méně látek schopných redukce

než oxidace. Proto při použití redukčního činidla není nutno dodávat do systému jeho další množství na reakce, které probíhají v komparaci s redukcí kontaminantu.

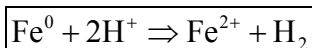
Skupina	Látka	Chemický vzorec
Chlorované etheny	tetrachlorethen	$C_2Cl_4$
	trichlorethen	$C_2HCl_3$
	1,2-cis dichlorethen	$C_2H_2Cl_2$
	1,2-trans dichlorethen	$C_2H_2Cl_2$
	1,1 dichlorethen	$C_2H_2Cl_2$
	vinylchlorid	$C_2H_3Cl$
Chlorované benzeny	hexachlorbenzen	$C_6Cl_6$
	pentachlorbenzen	$C_6HCl_5$
	tetrachlorbenzen	$C_6H_2Cl_4$
	trichlorbenzen	$C_6H_3Cl_3$
	dichlorbenzen	$C_6H_4Cl_2$
	monochlorbenzen	$C_6H_5Cl$
Ionty těžkých kovů	rtuť	$Hg^{2+}$
	nikl	$Ni^{2+}$
	stříbro	$Ag^+$
	chrom	$Cr^{6+}$
	arsen	$As^{3+}, As^{5+}$
	uran	$U^{6+}$
	kadmium	$Cd^{2+}$
Pesticidy	DDT	$C_{14}H_9Cl_5$
	Lidane	$C_6H_6Cl_6$
Organická barviva	Orange II	$C_{16}H_{11}N_2NaOS$
	Chrysoidine	$C_{12}H_{13}ClN_4$
	Tropaeolin	$O C_{12}H_9N_2NaOS$
Trihalomethany	bromoform	$CHBr_3$
	dibromchlormethan	$CHBr_2Cl$
	dichlorbrommethan	$CHBrCl_2$
Jiné polychlorované uhlovodíky	PCB	
	dioxiny	
	pentachlorfenol	$C_6HCl_5O$
Anorganické ionty	dichromanový aniont	$Cr_2O_7^{2-}$
	arseničnanový aniont	$AsO_4^{3-}$
	chloristý aniont	$ClO_4^-$
	dusičný aniont	$NO_3^-$

Tab. 1 Chemické látky odstranitelné pomocí železných nanočástic. Zdroj: [22].



Obr. 11 Využití povrchu nanočástice. Zdroj: [2].

Reaktivita nanočástic je velmi vysoká a částice ve vodě vykazují výrazné snížení oxidačně-redukčního potenciálu. Oxidačně-redukční potenciál je tak nízký, že částice jsou schopny za normálních podmínek redukovat protony na molekulární vodík podle reakce (6).

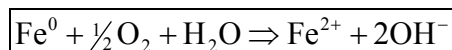


(6) Zdroj: [6], [25].

Látky přirozeně se vyskytující v horninovém prostředí, jejichž redukce může probíhat v komparaci s redukcí kontaminantu a jejichž koncentrace jsou z pohledu spotřeby redukčního činidla podstatné jsou:

- kyslík
- voda
- nitráty
- sírany

Reakce kyslíku s nanoFe<sup>0</sup> - viz (7) je velmi rychlá a dochází k ní velmi snadno. Pokud by se nanočástice ocitla volně na vzduchu, mohlo by dojít vlivem této reakce ke spontánnímu vzplanutí (viz Obr. 12). Z tohoto důvodu jsou nanočástice přepravovány buďto v roztoku, nebo v ochranné atmosféře.

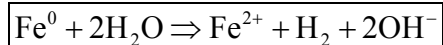


(7) Redukce kyslíku. Zdroj: [6], [25].



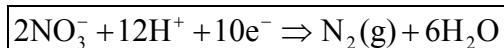
Obr. 12 Oxidace nanoFe<sup>0</sup> vzdušným kyslíkem. Zdroj: [26].

Při použití nanočástic může dojít k vytvoření tak silně reduktivních podmínek, že může být redukována i molekula vody - viz (8). Z molekuly vody v důsledku redukce vzniká vodík a volné OH<sup>-</sup> ionty.



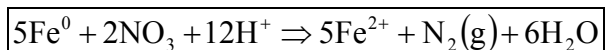
(8) Redukce vody. Zdroj: [6], [25].

Reakce mezi elementárním Fe a nitráty běží až na plynný dusík, případně na amoniak [27]. Standardní reduktivní reakce nitrátů je (9):



(9) Zdroj: [27].

Spojením rovnic (6) a (9) dostaneme oxidačně-redukční reakci mezi elementárním železem a nitráty ve formě:

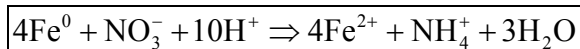


(10) Zdroj: [27].

kde standardní ORP potenciál lze vypočítat jako součet obou procesů. Tento potenciál je výrazně kladný a reakce je termodynamicky příznivá za většiny podmínek [6].

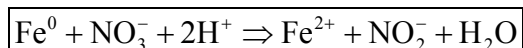


Podobně probíhá redukce dusičnanů až na amoniak, kdy celková změna náboje dusíku je z  $N(+5) \rightarrow N(-3)$  viz (11):



(11) Zdroj: [6].

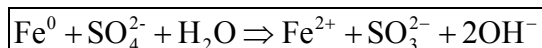
Podle [28] je další redukční mechanismus odstraňování dusičnanů jednoduchá redukce na dusitany dle rovnice (12):



(12) Zdroj: [28].

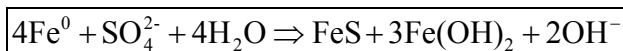
Všechny tři výše uvedené mechanismy ((10), (11), (12)) jsou termodynamicky možné a jejich význam se mění s reakčními podmínkami. Ty jsou obecně dány hodnotou pH a ORP. Vlastní mechanismus redukce dusičnanů je zprostředkován volnými elektrony, které se uvolňují korozi elementárního  $Fe^0$ . Průběh reakce pro různé koncentrace dusičnanů byl studován v rámci práce [27]. Základní parametry experimentů byly: koncentrace dusičnanů: 50 až 400 mg/L; nano $Fe^0$ : průměrná velikost 100 nm, měrný povrch 31,4 m<sup>2</sup>/g, koncentrace 4 g/L. Výsledky experimentů v tomto uspořádání ukazují, že bez přítomnosti jiných látek dochází k rychlé redukci dusičnanů. Výsledným produktem je na rozdíl od makroskopického železa, kde reakce končí u amonných iontů podle reakce (11), volný dusík a proces tedy běží podle reakce (9). Reakci lze popsat kinetikou prvního řádu z pohledu koncentrace dusičnanů, což bylo potvrzeno i v jiných studiích s makroskopickým železem [29]. Z experimentálních dat byla určena průměrná hodnota poločasu reakce 4,52 min, což ukazuje na velmi rychlou redukci dusičnanů. Rychlost reakce je ovlivněna koncentrací nano $Fe^0$ , pro malé koncentrace (1<sup>1</sup> g/L) roste lineárně, od cca 50 g/L se růst zastavuje a reakce přechází do saturace [6].

Další skupinou látek, která je ve větší míře zastoupena v horninovém prostředí a která může být redukována pomocí elementárního Fe, jsou sírany. Dle ORP potenciálu a pH podzemní vody může tato reakce probíhat několika způsoby. Nejsnáze dochází k redukci síranů na siřičitany podle rovnice (13).



(13) Zdroj: [30].

Při oxidačně-redukčním potenciálu podzemní vody na úrovni  $-100$  mV [30], [31], mohou být sírany redukovány na sulfidy dle rovnice (14).



(14) Zdroj: [30].

Při této reakci může za velmi nízkých hodnot pH (pod 2) docházet ke vzniku sulfátu dle rovnice (15).

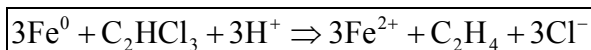


(15) Zdroj: [31].

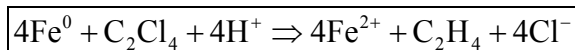
Obecně lze prohlásit, že sírany jsou z uvedených látek nejhůře redukovatelné a reakce probíhají velmi pomalu [32].

### 2.2.3.1 Redukce chlorovaných ethenů

Chlorované etheny reagují s  $\text{nanoFe}^0$  stejným způsobem jako anorganické látky (viz výše). Na povrchu železných částic dochází k redukčnímu rozkladu chlorovaných uhlovodíků na bázi metanu, ethanu, benzenu a polyaromatických bifenyly [6].  $\text{Fe}^0$  má v této reakci roli donora elektronů a chlorovaný uhlovodík, který z pohledu reakce představuje redukovanou sloučeninu, je jejích akceptorem. Dva nejběžnější chlorované uhlovodíky TCE a PCE jsou redukovány podle reakcí (16) a (17).

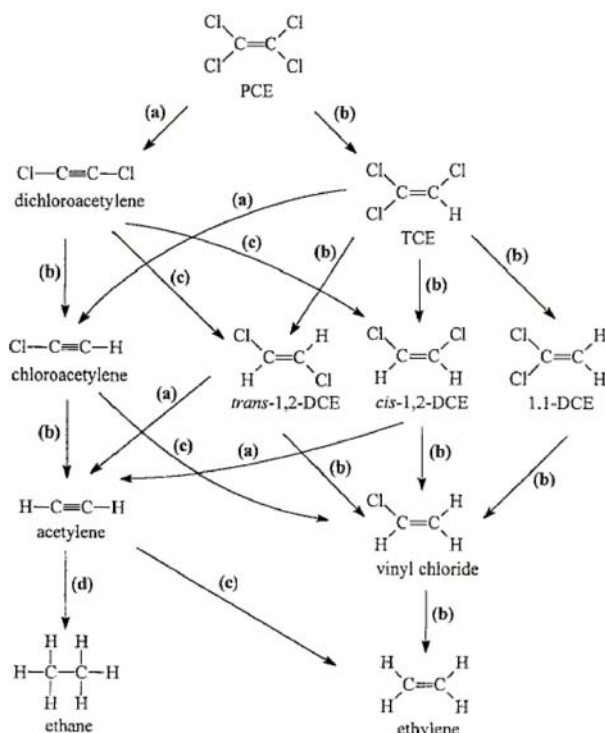


(16) Redukce TCE. Zdroj: [6].



(17) Redukce PCE. Zdroj: [6].

Obecné reakční schéma rozkladu CHC pomocí  $\text{nanoFe}^0$  je zachyceno na Obr. 13. Ve skutečnosti jsou různé reakční cesty různě pravděpodobné vzhledem k podmínkám reakce (hlavně pH a ORP).



Obr. 13 Schéma rozkladu CHC pomocí nanoFe<sup>0</sup>: (a) reduktivní dehalogenace; (b) hydrogenolýza; (c) redukce acetyleny na ethen; (d) redukce acetyleny na ethan. Zdroj: [33].

### 2.2.3.2 Migrační vlastnosti nanočástic

Jak již bylo uvedeno výše, hlavním inovativním prvkem nanočástic je jejich mobilita v podzemní vodě. Migrace nanočástic horninovým prostředím vlivem proudění podzemní vody je ovlivněna třemi hlavními mechanismy, jejichž vliv je závislý na velikosti migrujících částic [34]:

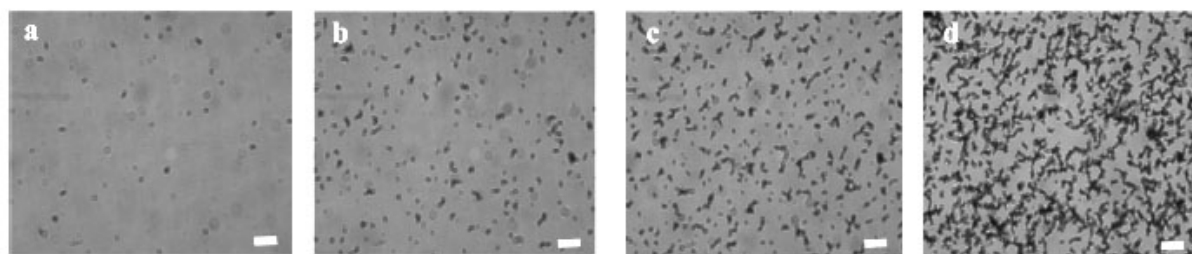
- Brownův pohyb či molekulární difuze, při které se částice pohybují v náhodných směrech;
- konvekční pohyb částic v proudu podzemní vody;
- gravitační pohyb způsobující vertikální klesání částic.

Difúzní pohyb způsobuje odstranění částic z proudu podzemní vody setrváváním na místě náhodnými pohyby ve všech směrech bez preference směru proudění podzemní vody, gravitační pohyb způsobuje sedimentaci a vypadnutí z proudu podzemní vody. Oba tyto mechanismy závisejí na velikosti migrujících částic a mají své hranice – Brownův pohyb se uplatní pro velmi malé částice (<0,1 μm) a sedimentace vlivem gravitace naopak pro částice větší (>1 μm). Uvnitř tohoto intervalu (tzn. {0,1 μm; 1 μm}) existuje oblast, kde se částice koloidních rozměrů budou pohybovat převážně v proudu podzemní vody s tím, že příspěvek Brownova a gravitačního pohybu bude možné víceméně zanedbat. Tato optimální velikost

částic pro jejich migraci podzemní vodou závisí na typu a velikostní distribuci částic horninového prostředí, hustotě koloidů, rychlosti proudění podzemní vody, teplotě apod. Pro přírodní koloidní částice s hustotou blízkou hustotě vody je tato „optimální“ velikost okolo  $1\text{ }\mu\text{m}$  (přibližně rozměr bakteriální buňky), zatímco pro kovové nanočástice je optimální rozměr pod hranicí  $100\text{ nm}$  [2], [35].

Velikostní distribuce nanočástic je tedy jedna ze základních charakteristik ovlivňujících jejich migrační schopnosti. Jejím měření bude věnována samostatná kapitola. Přes všechny předpokládané výhodné vlastnosti nanočástic plynoucí z jejich nano-rozměrů řada měření prokázala, že komerčně dostupná „nanoželeza“ dosahují přinejlepším velikosti v řádech  $100^1\text{ nm}$ . Nejsou však zvláštností částice s velikostí výrazně překračující  $1^1\text{ }\mu\text{m}$  [36]. Tyto vlastnosti jsou dány metodou výroby  $\text{nanoFe}^0$  a vysokou tendencí železných nanočástic ke shlukování a vytváření větších agregátů [37]. Ty následně nemohou dobře migrovat horninovým prostředím, popř. mohou ucpávat volné póry v hornině a omezovat migraci menších frakcí.

Mezi jednotlivými částicemi působí přitažlivé síly, které jsou v případě kulovitých částic nepřímo úměrné první mocnině vzdálenosti jejich povrchů, což znamená, že interakční energie mezi makroskopickými útvary klesá se vzdáleností výrazně méně než mezi jednotlivými molekulami. V důsledku toho se částice spojují tak rychle, jak k sobě stačí difundovat [38]. Z důvodu velkého měrného povrchu částic je jejich povrchová energie vysoká a tendence k agregaci značná. Rychlost tvorby agregátů roste se zvyšující se koncentrací nanočástic [37], příklad viz Obr. 14. S ohledem na tato fakta lze předpokládat, že při reálných aplikacích bude vhodnější injektovat menší koncentrace nanoželeza po delší časový interval tak, aby mohla být maximalizována oblast sanace.



Obr. 14 In-situ mikrograf znázorňující kinetiku agregace nanočástic RNIP ve vodě při koncentraci  $60\text{ mg/L}$ : a)  $t = 1\text{ min}$ ; b)  $t = 3,75\text{ min}$ ; c)  $t = 9\text{ min}$ ; d)  $t = 30\text{ min}$ . Bílý proužek odpovídá  $25\text{ }\mu\text{m}$ . Zdroj: [37].

Dalším způsobem zamezení nežádoucího shlukování železných nanočástic je modifikace povrchu nanočástic pomocí látek snižujících jejich povrchový náboj. Tomuto problému se věnuje řada prací viz např. [39]. Tyto povrchové úpravy nejsou však předmětem předkládané práce.

### 2.2.3.3 Typy železných nanočástic

S tím, jak se postupně rozšiřují znalosti o možnosti využití nanočástic pro sanace horninového prostředí, rozšiřuje se i nabídka možných produktů od komerčních firem. Existuje mnoho různých typů železných nanočástic různě modifikovaných podle konkrétních potřeb, převážně jsou však dostupné pouze v laboratorním množství. Pouze několik málo firem je schopno nabídnout produkt v odpovídající kvalitě a dostatečném množství nutném pro aplikace na lokalitách (více jak 1<sup>1</sup> tun). Jako příklad lze jmenovat: Toda Corporation a novou českou firmu NANO IRON s.r.o.

Železné nanočástice lze rozdělit na několik základních typů:

- jednoduché nanočástice elementárního železa (rozměr kolem 80 nm), většinou pokryté vrstvou oxidu železitého nebo magnetitu;
- emulsifikované nanočástice (patent NASA) ve směsi jedlého oleje, surfaktantů a vody; vhodné pro degradaci DNAPL fáze;
- povrchově upravené částice – přidáním hydrofilních a hydrofobních polymerů pro lepší migraci;
- bimetalické nanočástice s přídavkem ušlechtilých kovů, nebo nanočástice z jiného kovu než železa: Fe/Pd, Al, Cu/Al, Pd/Zn, apod. 45 – 1200 μm.

Přehled výrobců a názvy jejich Fe<sup>0</sup> částic je uveden v Tab. 2. Tab. 3 uvádí seznam vybraných druhů nanoFe<sup>0</sup>, u kterých se podařilo zjistit podrobnější vlastnosti charakterizující produkt.

Jednotlivé druhy nanočástic využívaných při sanaci horninového prostředí mají své specifické vlastnosti.

Emulsifikované nanoFe<sup>0</sup> mají výhodné parametry z hlediska transportu v horninovém prostředí. Redukce kontaminantu nezačne v okamžiku aplikace, ale až po určité době dané rozpadem jejich „obalu“. V této době tak mohou být transportovány dále od místa injektáže, čímž se podstatně zvětší účinná oblast sanace, než při použití nemodifikovaných nanoFe<sup>0</sup> [40].

Nanočástice obalené látkami s hydrofilním a hydrofobním charakterem jsou vhodné pro sanace volné fáze DNAPL („dense non aqueous liquid phase“), kdy hydrofilní část reaguje ve vodném prostředí a hydrofobní proniká do DNAPL fáze [41].

Bimetalické nanočástice dosahují oproti monometalickým výrazně vyšší reaktivity. Např. při použití Fe/Pd nanočástic je doba potřebná k úplnému odbourání TCE řádově menší než při použití prostých Fe<sup>0</sup> nanočástic (12 h oproti 1 měsíci) [42].

Při laboratorních experimentech prováděných v rámci této práce byly používány tři typy nanočástic od výrobců: Zhang, Toda a NANOIRON s.r.o. Jedná se o monometalické nanočástice, které se liší výrobním postupem. Zhangovi nanočástice jsou vyráběny „mokrou“ cestou, nanočástice Toda a NANOIRON cestou „suchou“.

Název produktu	Výrobce
Celulózou stabilizované NZVI	Auburn university
CIP-EQ, CIP-EW, CIP-HQ, CIP-HS	BASF
Connelly CC-1200	Connelly GPM Inc.
EZVI	Toxicological and Environmental Associates Inc.
EHC-M <sup>TM</sup>	Adventus Americas Inc.
H-200, HC-5, HC-15	Hepure Technologies Inc.
H2OMet-56 <sup>TM</sup> , H2OMet-58 <sup>TM</sup> , H2OMet-414 <sup>TM</sup> , H2OMet-XT <sup>TM</sup>	Quebec Metal Powders Inc.
Iron Metal	CERAC
LD-80, NF 325, R-12	North American Hoganas Inc.
Metamateria A, Metamateria B, Metamateria C	Metamaterie Partners
Micropowder S-3700 <sup>TM</sup>	International Speciality Products
NanoFe <sup>TM</sup> , NanoFe <sup>TM</sup> Slurry I, NanoFe <sup>TM</sup> Slurry II	Lehigh Nanotech
Peerless <sup>TM</sup> Iron Powder	Peerles Metal Powders and Abrasives
Polyflon Particles	Crane Polymetallix
RNIP-10DS, RNIP-M2	Toda Corporation
Zloy <sup>TM</sup>	On Materials LLC.
	W.-X. Zhang, Lehigh Univ.
	Fisher Scientific
	PNNL
	Nanophase Technologies Corp.
NANOFER 25S, NANOFER 25, NANOFER 25N	NANOIRON s.r.o.

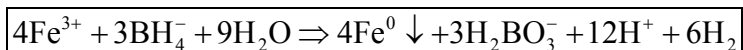
Tab. 2 Seznam výrobců Fe<sup>0</sup> částic. Zdroj: [26], [35], [43].

Výrobce	Velikost částic (střední průměr)	Měrný povrch [ m <sup>2</sup> /g ]	Hlavní složka
Toda Kogyo Corp.	70 nm	29	α-Fe <sup>0</sup>
W.-X. Zhang, Lehigh Univ.	10 - 100 nm	34	Fe <sup>0</sup>
Fisher Scientific	150 μm	0,1 - 1	99% Fe <sup>0</sup>
PNNL	30 - 100 nm	4 - 24	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Nanophase Technologies Corp.	23 nm	50	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NANOIRON s.r.o.	>50 nm	>25	Fe <sup>0</sup>

Tab. 3 Vlastnosti některých komerčně dostupných železných nanočástic. Zdroj: [26], [35].

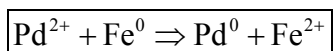
#### 2.2.3.3.1 Nanočástice typu Zhang

V roce 1998 byl W.X. Zhangem et. al. publikován článek o využití Fe a Fe/Pd nanočástic pro odstraňování chlorovaných organických kontaminantů [44]. Fe<sup>0</sup> nanočástice jsou syntetizovány přidáním 1,6 M vodného roztoku NaBH<sub>4</sub> do 1,0 M vodného roztoku FeCl<sub>3</sub>. Reakce probíhá při pokojové teplotě a částice Fe<sup>0</sup> jsou z roztoku vysráženy podle rovnice (18).



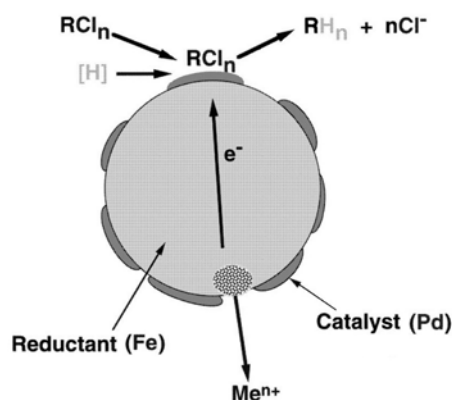
(18) Zdroj: [44].

Vysrážené nanočástice byly v prvopočátku použity následně pokryty tenkou, nespojitou vrstvou paladia, přičemž poměr paladia a železa byl menší než 1:300 [46]. Vlhké částice jsou přidány do roztoku ethanolu a [Pd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, to způsobí redukci a postupné ukládání paladia na povrchu nanočástic dle reakce (19). Laboratorní porovnání rychlosti rozkladu TCE za pomoci prostých Fe<sup>0</sup> nanočástic a Fe/Pd nanočástic ukazuje, že zatímco k úplnému odbourání TCE bylo v případě prostých Fe<sup>0</sup> nanočástic potřeba skoro 1 měsíc v případě bimetalických částic stačilo 12 hodin [46].



(19) Zdroj: [44].

Pokovení Paladiem dle této reakce lze aplikovat i na další, jiným způsobem získané Fe částice [44].



Obr. 15 Struktura Fe/Pd nanočástic. Zdroj: [44].

Bimetalické částice byly příliš reaktivní, což silně omezovalo jejich migraci v podzemní vodě a aplikace. Dnes jsou připravovány výhradně monometalické částice [47].

#### 2.2.3.3.2 Nanočástice *TODA KOGYO Japan*

Tyto japonské nanočástice jsou prakticky jediným produktem, který je ve větší míře používán pro aplikace na lokalitách. Jen v ČR lze jmenovat několik lokalit, kde již proběhla jejich pilotní popř. poloprovozní aplikace: Spolchemie a.s. Ústí nad Labem [20], [48], Kuřívody [3], Kar-box s.r.o. Hořice [49]. Důvodem jejich rozšíření je cena, která je řádově nižší než u ostatních produktů. Dalším faktorem je jejich dostupnost i ve vyšším než laboratorním množství, které je nutné při aplikacích na lokalitách ( $1^1$  tun).

Složka	Průměrný obsah [%]
elementární železo	11
magnetit	6
polymaleinová kyselina	3
voda	80

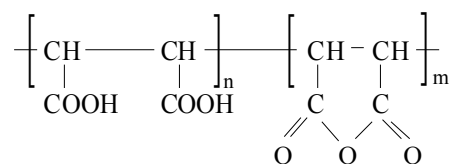
Tab. 4 Složení produktu TODA. Zdroj: [50].

Nanočástice jsou vyráběny suchou cestou redukcí oxidů  $Fe^{3+}$  (goethit, hematit) ve vodíkové atmosféře při vysoké teplotě ( $200\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), jejich povrch je pokryt vrstvou magnetitu. Hotový produkt je dodáván ve formě vodné suspenze a je stabilizován přídatkem 2–4 % polymerní látky (viz Obr. 16) [36]. Výrobce uvádí průměrnou velikost železných nanočástic 70 nm. Složení dodávané suspenze je uvedeno v Tab. 4.

Nanočástice jsou dodávány v umělohmotném vaku obsahujícím 5 L vodné suspenze s 1 kg nanočástic, který je uchováván v plechovém barelu (viz Obr. 17). Díky vysokému



redukčnímu potenciálu nanoželeza je voda v níž je nanoželezo uloženo, rozkládána dle reakce (8) na vodík a ionty  $\text{OH}^-$ . Proto má suspenze velmi vysoké pH (až nad 12) a ve vaku je přítomen plynný vodík. Při manipulaci je tedy třeba určité opatrnosti.



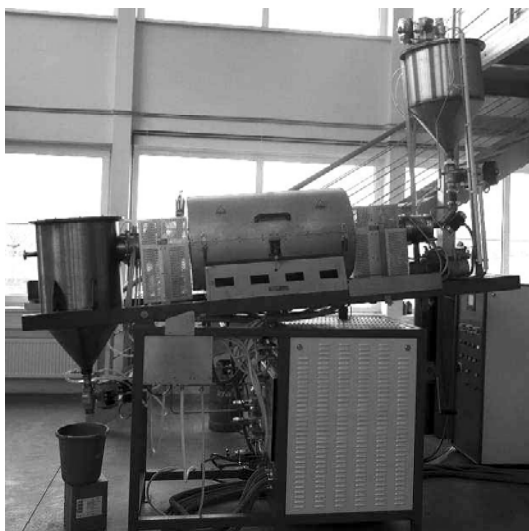
Obr. 16 Polymaleinová kyselina. Zdroj: [36].



Obr. 17 Barel nanoFe<sup>0</sup> – výrobce TODA.

#### 2.2.3.3.3 Nanočástice vyráběné z ferrihydritu

Jedná se o nový typ nanočástic, který je vyvíjen na Univerzitě Palackého v Olomouci v rámci projektu AV ČR „Výzkum, výroba a použití nanočástic na bázi nulmocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod“ [6]. Při jejich výrobě je použit podobný postup jako při výrobě nanoželeza TODA. Prekurzorem pro výrobu nanočástic je ferrihydrit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) částečně získaný z důlních vod. Částice ferrihydritu jsou 2–10 nm velké a tvoří agregáty o přibližném průměru 50–150 nm. Řízeným termickým procesem lze připravit částice v širokém rozmezí velikostí (50–500 nm) s měrným povrchem až 45 m<sup>2</sup>/g. Oproti komerčnímu produktu TODA je takto připravený materiál výrazně levnější, povrch nanoželeza je chráněn proti oxidaci tenkou vrstvou FeO. Podle předpokladu výrobců je obsah  $\alpha$ -Fe ve vzorcích vyšší než u nanoželeza TODA [51].

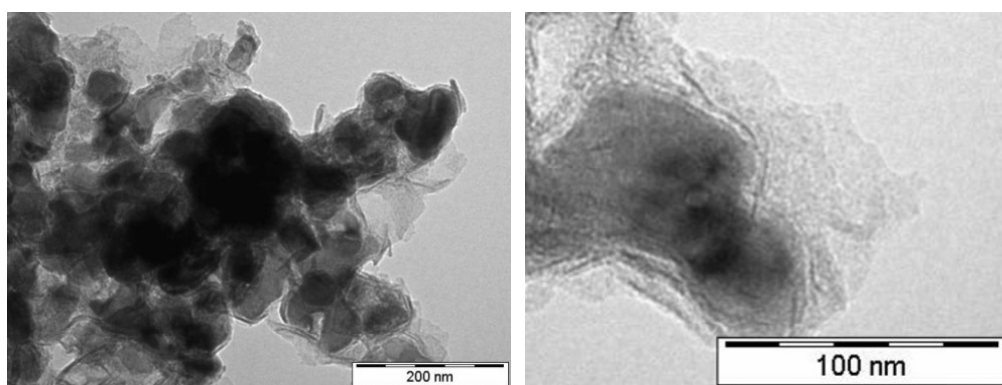


Obr. 18 Redukční pec, ve které probíhá výroba olomouckého nanoželeza s využitím ferrihydritu jako prekursoru.

Česká firma NANOIRON s.r.o. ve spolupráci s Univerzitou Palackého dodává na trh tři druhy železných nanočástic viz [26]:

### **NANOFER 25S**

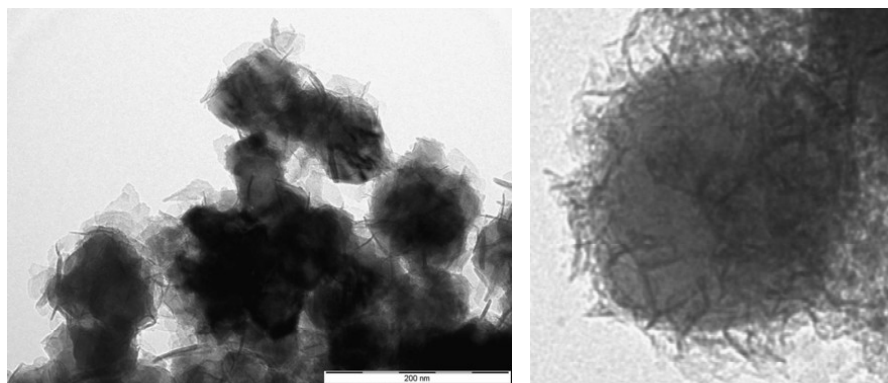
Vodná disperze nanočástic  $\text{Fe}^0$  se speciální patentovanou povrchovou modifikací, která je založena na kombinaci biodegradovatelného organického a anorganického stabilizátoru. Produkt je určen především pro aplikace v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných podzemních vod. Testy provedené výrobcem po 2 měsících od výroby ukázaly, že NANOFER 25S vykazuje přeměnu přibližně 20–25 %  $\text{Fe}^0$  na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [26].



Obr. 19 TEM snímky nanočástic NANOFER 25S stabilizovaných kombinací organických a anorganických fází. Zdroj: [26].

## NANOFER 25

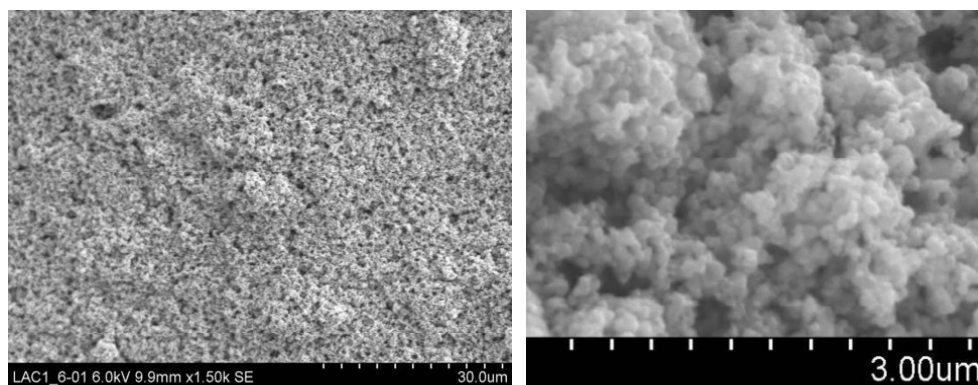
Extrémně reaktivní vodná disperze nanočástic  $\text{Fe}^0$  stabilizovaných výhradně anorganickým modifikátorem. Produkt se vyznačuje extrémně vysokou reaktivitou, vyšší mírou aglomerace a rychlejší sedimentací. Nanočástice se prudce oxidují při styku s kyslíkem (i obsaženým ve vodě). Testy prokázaly, že cca po dvou měsících od data výroby je  $\text{Fe}^0$  při skladování za pokojové teploty prakticky kompletně přeměněno na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetit.



Obr. 20 TEM snímky nanočástic NANOFER 25 stabilizovaných nanostrukturální anorganickou slupkou. Zdroj: [26].

## NANOFER 25N

Nanoprášek obsahující nanočástice  $\text{Fe}^0$  bez povrchové modifikace, uchovávaný v inertní dusíkové atmosféře. Extrémně vysoká reaktivita. Produkt je použitelný pro jakoukoliv sekundární stabilizaci v závislosti na aplikaci nanočástic.



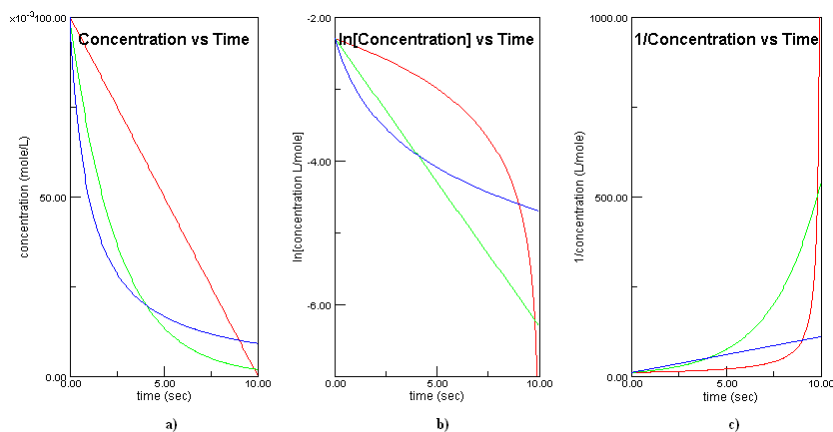
Obr. 21 SEM snímky nanočástic NANOFER 25N. Zdroj: [26].

## 2.3 Kinetika chemické reakce

Rozklad CHC pomocí nanoFe<sup>0</sup> je oxidačně-redukční reakce a jako taková může být popsána vztahem  $c=f(t)$ , vyjadřujícím vývoj koncentrace v čase ( $c$  - koncentrace sledované látky,  $t$  - čas). Obecně lze tuto funkční závislost vyjádřit formou diferenciální rovnice, přičemž řád této rovnice závisí na typu chemické reakce [52]. V Tab. 5 jsou uvedeny nejčastější typy kinetik, se kterými se lze při popisu chemických reakcí setkat. Pro tyto příklady jsou zde uvedeny odpovídající diferenciální rovnice a typy grafů, ve kterých je možno po vynesení změřené závislosti koncentrace v čase určit řád diferenciální rovnice.

Řád kinetiky	Diferenciální rovnice	Charakteristický graf	Poločas rozpadu
0.	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A] = f(t)$	$t_{1,2} = \frac{1}{2k[A]_0}$
1.	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln[A] = f(t)$	$t_{1,2} = \frac{\ln 2}{k}$
2.	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	$t_{1,2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Tab. 5 Matematický popis vybraných kinetik chemické reakce:  $[A]$  – koncentrace látky A;  $[A]_0$  – počáteční koncentrace;  $t$  – čas;  $k$  – rychlostní konstanta příslušné reakce;  $t_{1,2}$  – poločas rozpadu. Zdroj: [52].



Obr. 22 Příklady charakteristických grafů: a) 0. řád; b) 1. řád; c) 2. řád. Barvy: červená – reakce 0.řádu; zelená – reakce 1.řádu; modrá – reakce 2.řádu. Zdroj: [52].

### 2.3.1 Identifikace řádu diferenciální rovnice chemické reakce

Prvním krokem při identifikaci řádu diferenciální rovnice příslušné chemické reakce je naměření změn koncentrací látek systému v čase. Tyto hodnoty mohou být vyneseny ve formátu charakteristických grafů daných kinetik (viz Tab. 5 a Obr. 22). Pokud je možno

chemickou reakci popsat danou kinetikou, lze naměřené hodnoty proložit v charakteristickém grafu přímkou, přičemž směrnice této přímky odpovídá kinetické konstantě  $k$ . Při použití této techniky je nutno mít na paměti, že přesnost proložení je závislá na přesnosti naměřených dat. Pro určení rovnice prokládající přímky lze využít metodu nejmenších čtverců, úspěšnost proložení potom může být vyjádřena koeficientem spolehlivosti  $R^2$ .

Pro hodnocení účinnosti konkrétního typu železných nanočástic lze s výhodou použít vypočtenou kinetickou konstantu. V našem konkrétním případě redukce CHC pomocí  $\text{nanoFe}^0$  udává kinetická konstanta rychlost reakce nanoželeza s CHC. Čím vyšší je tedy její hodnota, tím reaktivnější jsou použité nanočástice a tím lépe dochází k rozkladu kontaminace. Dalším parametrem, kterým lze porovnat reaktivnost různých typů nanočástic, je poločas rozpadu (viz Tab. 5). Tento udává čas potřebný ke snížení koncentrace z počáteční hodnoty na polovinu.

## 2.4 Lineární regrese

V průběhu vyhodnocování naměřených dat získaných při řešení předkládané práce bylo využíváno metody lineární regrese za účelem jejich proložení přímkou.

Termín lineární regrese může označovat dvě částečně odlišné věci:

- Může představovat aproximaci daných hodnot polynomem prvního řádu (přímkou) metodou nejmenších čtverců. Jinak řečeno, tato metoda spočívá v proložení několika měřených bodů v grafu takovou přímkou, aby součet druhých mocnin odchylek jednotlivých bodů od přímky byl minimální.
- V obecnějším případě může lineární regrese znamenat aproximaci daných hodnot  $[x_i, y_i]$  takovou funkcí  $y = f(x, b_1, \dots, b_k)$ , kterou lze vyjádřit jako lineární kombinaci  $y = b_1 f_1(x) + \dots + b_k f_k(x)$ . Koeficienty  $b_1, \dots, b_k$  jsou vypočteny metodou nejmenších čtverců.

V rámci této práce je tohoto postupu využíváno k proložení měřených hodnot poklesů koncentrací jednotlivých CHC přímkou při určování řádu kinetiky jejich rozkladu. Dále je tedy popsán postup aproximace měřených dat přímkou.

### Aproximace přímkou

Uvažujme funkční závislost:

$$f(x) = ax + b$$

(20)

Suma mocnin rozdílů nalezené přímky a měřených hodnot pak bude vypadat takto:

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n [f(x_i) - y_i]^2 = \sum_{i=1}^n (ax_i + b - y_i)^2$$

(21)  $(x_i, y_i)$  představují souřadnice aproximovaných bodů. Zdroj: [54].

Aby bylo možné najít minimum sumy  $S(a, b)$  (a tedy taková  $a, b$ , aby nalezená závislost nejlépe aproximovala daná data), lze položit parciální derivace sumy  $S(a, b)$  rovny nule:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial S}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^n (ax_i + b - y_i) x_i \\ 0 &= \frac{\partial S}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n (ax_i + b - y_i) \end{aligned}$$

(22) Zdroj: [54].

Úpravami lze obdržet soustavu:

$$\begin{aligned} a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + b n &= \sum_{i=1}^n y_i \end{aligned}$$

(23) Zdroj: [54].

Řešením soustavy (23) pro konkrétní hodnoty  $x_i, y_i$  lze získat hledané hodnoty parametrů  $a, b$ .

$$\begin{aligned} a &= \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \\ b &= \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \end{aligned}$$

(24) Zdroj: [54].

Platí, že matice soustavy (23) pro všechna  $n \geq 2$  má právě jedno řešení. Při hodnocení kvality regresního modelu lze využít index determinace  $R^2$  (v SW nástroji MS Excell, ve kterém byla naměřená data vyhodnocována, je tento koeficient nazýván koeficientem spolehlivosti):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{\sum y_i^2 - \left( \frac{\sum y_i}{n} \right)^2}$$

(25)  $y_i$  – naměřená hodnota;  $Y_i$  – modelová hodnota pro  $x_i$ . Zdroj: [54].

Koeficient spolehlivosti udává kvalitu regresního modelu, tj. jaká část rozptylu vysvětlované proměnné je vysvětlena modelem. Nabývá hodnot v intervalu od 0 do 1, kdy hodnota 1 odpovídá nejlepší shodě.

## 2.5 Metody měření hydrogeologických vlastností hornin

Hlavním nástrojem, kterým jsou v této práci porovnávány migrační schopnosti různých druhů nanoFe<sup>0</sup>, jsou kolonové experimenty se vzorky hornin. Aby mohl být vyjádřen vliv horniny na migraci železných nanočástic, je třeba alespoň základním způsobem kvantifikovat vlastnosti použitých zemin. Z pohledu migrace částice horninovým prostředím a její maximální dráhy vlivem konvekčního proudění je nejdůležitějším parametrem rychlost proudění podzemní vody horninou. Ta je v případě proudění v saturované zvodni ovlivněna pórovitostí horniny a její propustností. Pro měření těchto dvou základních parametrů jsou v rámci této práce využívány metody, které jsou dále popsány.

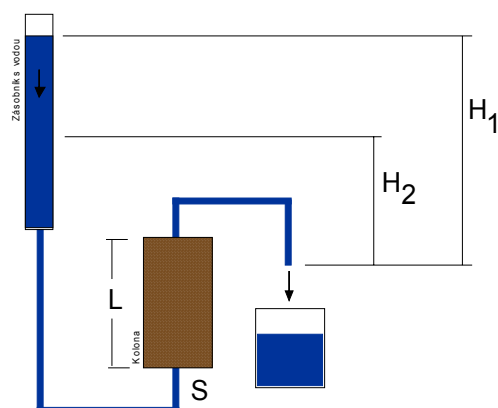
### 2.5.1 Měření efektivní pórovitosti hornin

Pro měření efektivní pórovitosti použitých materiálů hornin bylo použito nepřímé metody podle [55]. Nejdříve byl změřen objem a hmotnost zcela saturovaného vzorku, potom byl tento vzorek vysušen a opět zvážen. Rozdíl hmotností odpovídá celkovému množství odpařené vody přítomné v pórech horniny.

### 2.5.2 Měření koeficientu filtrace horniny metodou proměnného hydraulického spádu

Princip této metody je velmi jednoduchý a je zřejmý z blokového schématu na Obr. 23. Ke koloně naplněné zeminou je připojen zásobní válec s vodou, přičemž je měřena hladina ve

válci před a po protečení objemu vody  $V$  za čas  $t$ . Výpočet koeficientu filtrace je daný vzorcem (26), příklad výpočtu pro kolonu s křemičitým pískem je uveden v (27).



Obr. 23 Blokové schéma metody.

$$K_f = 0,01 \times \frac{L \times V}{S \times t \times (H_1 - H_2)} \times \ln \frac{H_1}{H_2} \quad [\text{m/s}]$$

- (26) Výpočet koeficientu filtrace –  $K_f$  horniny [m/s]:  $L$  – délka kolony [cm];  $V$  – proteklý objem vody za čas  $t$  [mL];  $S$  – plocha průřezu kolony [cm<sup>2</sup>];  $t$  – čas odpovídající průtoku objemu  $V$  [s];  $H_1$ ,  $H_2$  – výška hladiny na začátku/konci měření [cm]. Zdroj: [55].

$$L = 45\text{cm}; V = 1000\text{mL}; t = 98,5\text{s}; S = 78,5\text{cm}^2; H_1 = 88\text{cm}; H_2 = 67,5\text{cm}$$

$$K_f = 7,53 \times 10^{-4} \text{m/s}$$

- (27) Příklad výpočtu koeficientu filtrace použitého křemičitého písku.

## 2.6 Velikostní distribuce nanočástic a povrchový náboj (potenciál zeta)

Velikostní distribuce železných nanočástic je jedna ze základních charakteristik ovlivňujících jejich migrační schopnosti. Jak již bylo v kapitole 2.2.3.2 zmíněno, v závislosti na velikosti částice má na její migraci vliv několik mechanismů, které se různě uplatňují podle její velikosti. Pro vodné prostředí je optimální velikost železné částice z pohledu migrace na úrovni 100 nm [2], [35].

Velikostní distribuci částic lze měřit několika metodami využívajícími různých fyzikálních principů: Mössbauerova spektroskopie; elektronová mikroskopie; laserová difrakce; rentgenová difrakce. Jejich stručný popis je uveden např. v [36]. Na Technické univerzitě v Liberci byl v rámci projektu FRVŠ zakoupen přístroj Zetasizer Nano ZS firmy Malvern UK - model ZEN3601, který umožňuje měření velikostní distribuce částic



rozptýlených v kapalinách metodou dynamického rozptylu světla a měření jejich zeta potenciálu metodou fázové analýzy rozptýleného světla.

Další proces, který přímo ovlivňuje migrační vlastnosti nanočástic, je jejich tendence ke shlukování a vytváření větších konglomerátů. Při koncentracích, které jsou zpravidla aplikovány na lokalitách (řádově  $1^1$  g/kg horniny), může docházet až ke gelataci (tvorbě sítí nanočástic). To může mít za následek ucpávání volných pórů a omezení dalšího transportu [39]. Ochota  $\text{nanoFe}^0$  k agregaci závisí na iontové síle disperzního prostředí a velikosti povrchového náboje částic (zeta potenciálu). Toto experimentálně potvrdil Saleh [57], který se zabýval stálostí tří různě stabilizovaných disperzí  $\text{nanoFe}^0$  a jejich transportem. Tato studie potvrdila, že zvýšením iontové síly se ztenčuje ochranný obal modifikovaných částic RNIP a dochází k nárůstu potenciálu zeta. To zvyšuje pravděpodobnost srážek částic a dochází k jejich spojování ve větší agregáty. Měření povrchového náboje  $\text{nanoFe}^0$  ve vodné disperzi tedy přináší další významnou informaci o jejich chování při aplikaci na lokalitě.

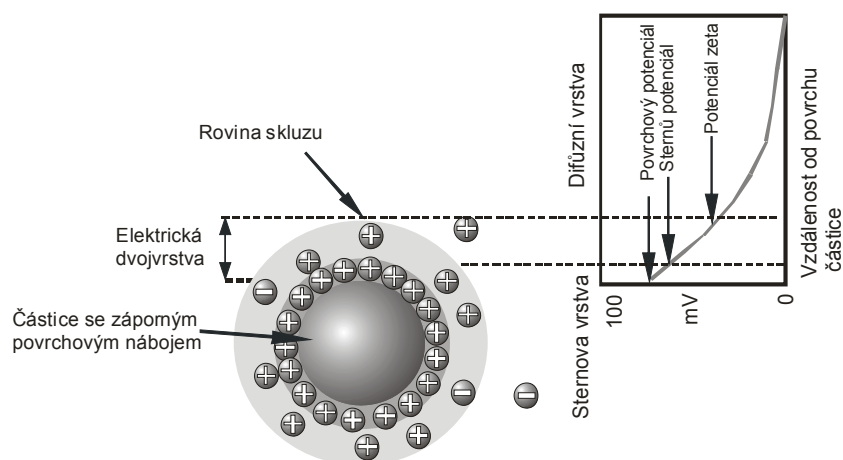
### 2.6.1 Potenciál zeta a elektrická dvojvrstva

Vznik síťového náboje na povrchu částic ovlivňuje distribuci iontů v okolní meziplošné oblasti, což má za následek zvýšenou koncentraci opačných iontů těsně u povrchu. Kolem každé částice tedy existuje **elektrická dvojvrstva**. Vrstva kapaliny obklopující částici existuje jako dvě části; vnitřní oblast, nazývaná **Sternova vrstva**, kde jsou ionty silně vázané, a **vnější**, difúzní oblast, kde jsou ionty méně pevně připojené [58]. Uvnitř difúzní vrstvy existuje teoretická hranice, uvnitř které ionty a částice tvoří stabilní jednotku. Když se částice pohybuje (např. kvůli gravitaci), ionty uvnitř hranice se pohybují s ní, ale ionty za hranicí s částicí neputují. Tato hranice se nazývá povrch hydrodynamického smyku, nebo **rovina skluzu**. Potenciál, který existuje na této hranici, je známý jako **potenciál zeta**.

Jestliže všechny částice v suspenzi mají velký záporný nebo kladný potenciál zeta, pak budou inklinovat k odpuzování se navzájem a neexistuje žádná tendence k tomu, aby flokulovaly (vločkovaly). Jestliže však částice mají nízké hodnoty potenciálu zeta, pak neexistuje žádná síla k tomu, aby zabránila částicím se shlukovat a flokulovat. Obecná dělící čára mezi stabilní a nestabilní suspenzí se zpravidla bere buď při -30 mV nebo +30 mV. Částice s potenciálem zeta kladnějším než +30 mV, nebo zápornějším než -30 mV se normálně považují za stabilní [58].

U  $\text{nanoFe}^0$  může docházet díky jeho specifickým vlastnostem k vytváření magnetických dipólů [59], což může mít opět za následek řetězení částic a vytváření agregátů. Při

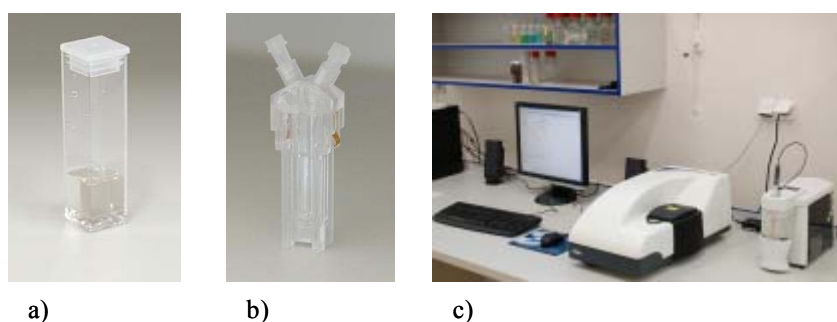
posuzování tendencí konkrétních druhů nanoFe<sup>0</sup> k agregaci, nelze tedy brát v potaz pouze velikost potenciálu zeta, slouží však jako důležité vodítko.



Obr. 24 Potenciál zeta a elektrická dvojvrstva. Zdroj: [58].

## 2.6.2 Měření velikostní distribuce částic metodou dynamického rozptylu světla

Metoda dynamického rozptylu světla spočívá v měření Brownova pohybu částic, ze kterého je následně usuzováno na jejich velikost. Měření Brownova pohybu se provádí osvětlením částic laserem a analyzováním fluktuací intenzity v rozptýleném světle. Důležitým rysem Brownova pohybu je to, že malé částice se pohybují rychle a velké částice se pohybují pomaleji. Vztah mezi velikostí částice a její rychlostí v důsledku Brownova pohybu je definován Stokes-Einsteinovou rovnicí [58].



Obr. 25 Vybavení laboratoře experimentálních postupů na Technické univerzitě v Liberci: a) měřicí polystyrénová ceka (měření velikostní distribuce); b) měřicí ceka pro měření zeta potenciálu; c) Zetasizer Nano s autotitrátorem.

Měření pomocí přístroje Zetasizer Nano je poměrně nenáročné: vodný vzorek s dispergovanými nanoFe<sup>0</sup> je nadávkován do jednorázové měřicí cely (1–1,5 ml) a spuštěním

vybrané měřicí metody automaticky proměřen (zařízení je zachyceno na Obr. 25). Samotné měření probíhá rychle a podle typu vzorku trvá řádově minuty.

### **2.6.3 Měření povrchového náboje částic metodou fázové analýzy rozptýleného světla**

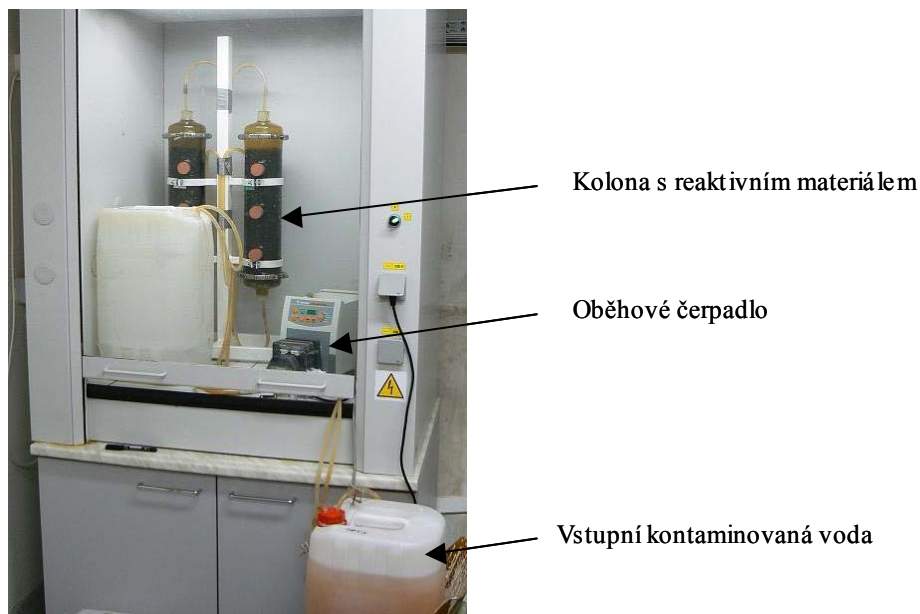
Tento postup využívá technik elektroforézy a laserové Dopplerovy velocimetrie (někdy též nazývané laserová Dopplerova elektroforéza). Tato metoda měří, jak rychle se částice pohybuje v kapalině, když je aplikováno elektrické pole – tj. rychlost pohybu. Z naměřené rychlosti částice, známé velikosti intenzity aplikovaného elektrického pole, viskozity a dielektrické konstanty prostředí je pomocí Henryovy rovnice vypočtena velikost zeta potenciálu - podrobněji viz [58].

## **2.7 Kolonové experimenty**

Kolonové testy mají svoji nezastupitelnou roli při zkoumání, popisu a simulaci procesů odehrávajících se v horninovém prostředí ovlivněném prouděním podzemní vody v kontrolovaných laboratorních podmínkách.

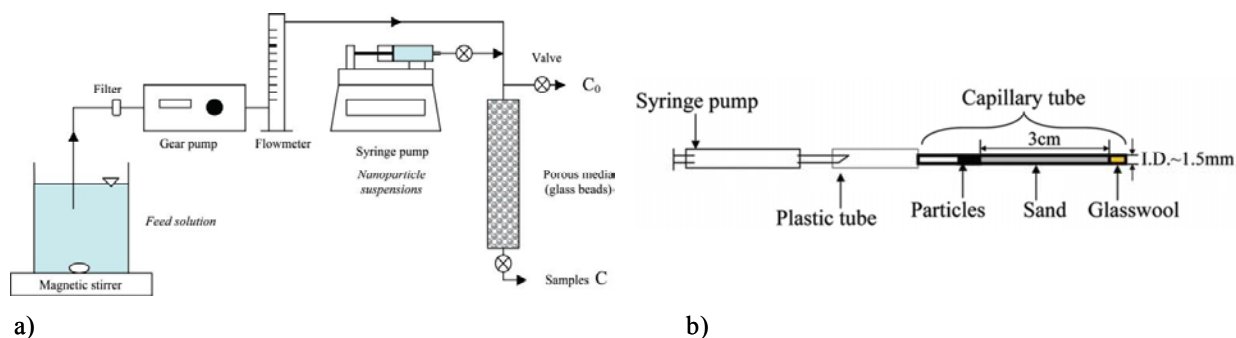
První kolonové testy zaměřené na využití nulmocného železa za účelem rozkladu kontaminantů byly a dodnes jsou převážně využívány pro výzkum reaktivních bariér s náplní železných špon [9], [13], [60]. Tyto testy mají zpravidla formu válce naplněného materiálem simulujícím reaktivní bariéru v podzemní těsnící stěně. Na vstupu je umístěn zdroj kontaminované vody, na výstupu (popř. ještě v jiných místech válce) jsou umístěny sondy, pomocí nichž je sledován průběh reakce [62]. Příklad tohoto uspořádání je uveden na Obr. 26. Tyto testy slouží pro: dimenzování moci reaktivní náplně v závislosti na hydrogeologických podmínkách na konkrétní lokalitě; určení rychlosti pasivace reaktivního materiálu a předpovědi frekvence její výměny; popř. k testování možných postupů její regenerace.

S tím jak postupoval výzkum v oblasti využití reduktivních metod pro sanace horninového prostředí, byly objeveny i nové postupy využívající jako sanačního činidla nanočástice  $\text{Fe}^0$ . Tyto nové materiály se sebou kromě řádově vyšší reaktivnosti přinášejí i výhodu migrace horninovým prostředím. Aby mohly být tyto nové vlastnosti studovány, vyvstala potřeba nových testů zaměřených na migraci nanočástic horninovým prostředím – kolonových testů s migrujícím  $\text{nanoFe}^0$ .



Obr. 26 Příklad uspořádání kolonového testu simulujícího reaktivní bariéru s náplní Fe špon. Zdroj: [62].

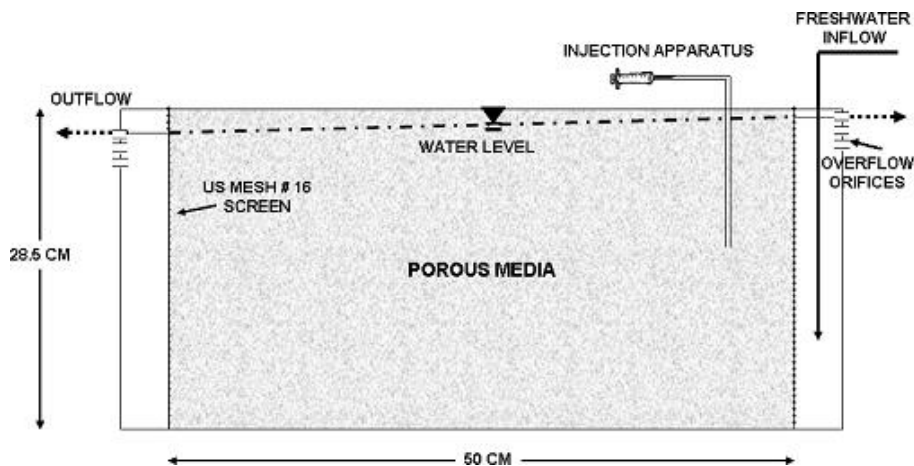
V odborné literatuře lze najít řadu příspěvků věnovaných této problematice, viz např.: [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70]. Kromě jedné práce - [69] je u všech prezentovaných kolonových experimentů ve výše jmenovaných studiích použito podobné uspořádání kolony do vertikálně (popř. horizontálně) orientovaného válce s promýváním ve směru gravitace (viz Obr. 27). Základním způsobem, kterým jsou v těchto studiích porovnávány a hodnoceny migrační schopnosti železných nanočástic, je měření jejich průrazových křivek („break through curves“). Tyto pak mohou být porovnávány s výsledky průrazových křivek konzervativních stopovačů popř. různých druhů  $\text{nanoFe}^0$  mezi sebou.



Obr. 27 Možná uspořádání kolonových testů pro migraci nanočástic horninou: a) Zdroj: [66]; b) Zdroj: [63].

Jiný postup sledování migrace  $\text{nanoFe}^0$  použil Kanel ve své práci [69]. Cílem této studie bylo vytvoření 2-dimenzionálního modelu migrace železných nanočástic. Za tímto účelem

byla namísto válcové kolony použita obdélníková nádoba s minimální možnou tloušťkou (2 cm) tak, aby se experiment co nejvíce blížil 2D úloze viz Obr. 28. Průběh testu byl dokumentován pomocí fotoaparátu a následně vyhodnocen pomocí metod obrazové analýzy.



Obr. 28 Schéma kolonového testu pro modelování 2D migrace nanoFe<sup>0</sup>. Zdroj: [69].

Pro simulaci horninového prostředí v těchto kolonových testech bylo použito dobře propustných materiálů (skleněné kuličky, křemičitý písek s minimálním podílem jílovitých částic) s koeficienty filtrace  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  m/s a porositou 30–50 %.

Výsledky těchto testů prokázaly migraci železných nanočástic daným materiálem a její značnou závislost na konkrétním typu použitého nanoželeza. „Čisté“ nanoFe<sup>0</sup> bez stabilizátorů dosahovaly řádově horších výsledků než modifikované nanoFe<sup>0</sup> se stabilizátory [64]. Pro budoucí aplikace se tak ukazuje být zásadní právě modifikace povrchu nanoFe<sup>0</sup> vhodnou látkou tak, aby bylo maximálně zamezeno jejich agregaci a sorpci na horninu a zároveň byl zachován dobrý kontakt s kontaminující látkou.

I přes tyto pozitivní výsledky laboratorních testů byla při pilotních aplikacích na lokalitách pozorována velmi omezená migrace nanočástic reálným horninovým prostředím. V závislosti na typu prostředí migrovaly nanočástice od několika centimetrů až po maximálně metry od místa injektáže [71].

Problém migrace nanoFe<sup>0</sup> bude tedy mnohem komplexnější a na celý proces bude mít vliv řada dějů: stabilita nanočástic a jejich velikostní distribuce, tendence nanočástic agregovat, hydrogeologické podmínky (rychlost proudění, koeficient filtrace horniny, velikost pórů horniny) a geochemické podmínky (iontový náboj podzemní vody, pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku, ORP, koncentrace dusičnanů, dusitanů a síranů) [47]. Před samotnou aplikací na lokalitě je tedy vhodné důkladně prostudovat charakteristiku podzemí a

přizpůsobit jí způsob zásaku. Právě pro tyto zkoušky se ukazují být optimální kolonové experimenty s konkrétní horninou.

Jedním z cílů předkládané práce je tedy vytvořit jednoduchou metodiku kolonových experimentů zaměřených na migraci železných nanočástic, vhodnou pro testování migrace v reálných zeminách a použitelnou tak k optimalizaci sanačního zásahu na konkrétní lokalitě.

## 2.8 Numerické modelování proudění podzemní vody – transportní modely

Význam matematických modelů proudění podzemní vody spočívá v popisu neideálních („neučebnicových“) příkladů, které nelze řešit analyticky. Mohou tak být popsány různé heterogenity prostředí, nerovnoměrné rozložení vstupních parametrů a jejich proměnnost v čase, atp. Cílem modelu je tedy reprezentace reality a popsání hlavních vlivů působících na modelovaný děj. Modely mohou být použity k uspořádání a propojení topografických, geologických, hydrogeologických, klimatických a geochemických dat zájmové lokality. Jejich pomocí lze určit příčiny pozorovaných podmínek (směr proudění podzemní vody, migraci kontaminantu a kolísání hladin). Tímto způsobem mohou tedy být výrazně prohloubeny znalosti o lokalitě, které pak mohou být využity k predikci chování celého systému popř. k návrhu a optimalizaci sanačního zásahu. Modely proudění podzemních vod lze vhodně doplnit modely transportu kontaminace, jejichž pomocí lze simulovat migraci nebezpečných látek vlivem proudění podzemní vody (popř. jejich uvolňování z nenasycené zóny do podzemních vod vlivem srážek).

Matematicky je výpočet proudového pole řízen Darcyho zákonem a rovnicí kontinuity. Pro dvourozměrné proudění platí (28):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( T_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( T_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) = S \frac{\partial h}{\partial t} + Q$$

(28) Darcyho zákon pro 2D: S – storativita [-]; Q – vsakování/čerpání na jednotkovou plochu [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]; T – transmisivita [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]; h – hydraulická (piezometrická) výška [m]. Zdroj: [73].

- neustálené (transientní) proudění: hladina vody v čase kolísá
- ustálené (stacionární): hladina je v čase konstantní

Pro popis proudění v homogenní napjaté zvodni ve 2D lze využít (29) a (30):

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} = -\frac{Q(x, y)}{T}$$

(29) Poissonova rovnice. Zdroj: [73].

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} = 0$$

(30) Laplaceova rovnice (bez čerpání a zasakování). Zdroj: [73].

Numericky mohou být diferenciální rovnice řešeny pomocí těchto metod:

- konečné difference („Finite Differences“) – pravoúhlá síť obdelníků
- konečné prvky („Finite Elements“) – nepravidelná síť mnohoúhelníků (obvykle trojúhelníků)
- konečné objemy („Finite Volumes“)
- metoda charakteristik („Method of Characteristics“)

### 2.8.1 Koncepční model

Vytvoření matematického modelu musí předcházet vytvoření konceptuálního modelu, který by měl obsahovat:

- stanovení hranice modelu a komunikace s okolím na ní
- hydrologickou bilanci (dlouhodobá pozorování, hydrometrování, odměry hladin, data z literatury)
- analýzu hydraulických charakteristik na základě hydrogeologického průzkumu
- stratigrafii z vrtných prací (stanovení vrstevnatosti modelu dle hydrogeologické situace)

### 2.8.2 Vstupní data modelu proudění

- geometrie oblasti (tvar, rozměry, mocnost vrstev)
- hydraulické charakteristiky oblasti (hydraulická vodivost, transmisivita, storativita)
- okrajové podmínky – kontakt s okolím (hladiny, přítoky, infiltrace/výpar, čerpání/zasakování)
- počáteční podmínky – rozložení počátečních hladin podzemní vody

### 2.8.3 Okrajové podmínky

- 1. typu – Dirichletova (konstantní hladina na hranici – nádrž)

- 2. typu – Neumannova (konstantní průtok, nepropustná hranice – průtok=0)
- 3. typu – Cauchyho (kombinovaná okrajová podmínka, přítok při definovaném odporu – řeka)

#### **2.8.4 Nejčastěji používané softwarové nástroje**

##### **MODFLOW (1988)**

- USGeological Survey - 3D proudění, metoda konečných diferencí (freeware)

##### **MODPATH**

- nadstavba pro Modflow, umožňuje zobrazit proudnice

##### **MT3D (1990, 1998)**

- nadstavba pro Modflow, řeší 3D transport látek (advekčně-disperzní rovnice)

##### **FEMWATER, FEFLOW**

- 3D proudění, metoda konečných prvků

##### **PROCESSING MODFLOW, GMS, VISUAL MODFLOW, GROUNDWATER VISTAS**

- komerční pre- a post-procesory

MODFLOW je nejrozšířenějším nástrojem v oblasti modelování proudění podzemní vody. Vlastní MODFLOW je jednoduchý volně dostupný program bez uživatelského rozhraní, ve kterém se vstupní modelová data zadávají pomocí textových souborů. V Aquatest a.s., kde byl vytvářen proudový model zájmové lokality, je využíván Processing Modflow Pro<sup>®</sup>, který obsahuje uživatelské rozhraní pro práci s MODFLOW a dalšími nadstavbovými moduly.

#### **2.8.5 PROCESSING MODFLOW PRO<sup>®</sup>**

Processing Modflow Pro<sup>®</sup> je modulární 3-dimenzionální matematický nástroj využívající pro výpočet proudového pole programu MODFLOW 2000, který umožňuje simulaci stacionárního i nestacionárního proudění podzemních vod v obecně více-kolektorových systémech. Modulová struktura umožňuje řešení celé řady hydrologických úloh a v případě potřeby i snadnou modifikaci vstupních údajů. Je tvořen hlavním programem a dále sadou modulů, prostřednictvím kterých je možné v modelové oblasti vyjádřit vliv čerpaných a zasakovacích vrtů, drenážních systémů, preferenčních cest, těsnící účinek tektonických



poruch, trasy povrchových toků, podzemních stěn, plošné dotace podzemních vod ze srážek, evapotranspiraci a definovat speciální hraniční podmínky.

Pro simulaci transportu zvolených kontaminantů jsou určeny transportní moduly MT3D, MT3DMS a RT3D, simulující advekčně-disperzní transport kontaminantu. Model je kompatibilní s proudovým modelem MODFLOW 2000 a má stejně jako on modulovou strukturu. V jednotlivých modulech jsou zadávány složky transportního procesu, které simulují advekci, disperzi a chemickou reakci.

Transport sledovaného kontaminantu ve 3-rozměrném prostředí podzemních vod je popsán parciálně diferenciální rovnicí následující struktury (31):

$$\frac{\partial}{\partial t} C = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} C \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) + \frac{q_s}{\theta} C_s + \sum_k R_k$$

- (31)  $C$  – koncentrace sledovaného kontaminantu;  $t$  – čas;  $x_i$  – vzdálenost ve směru osy ( $i \in \{1;2;3\}$ );  $D_{ij}$  – tenzor disperzního koeficientu;  $v_i$  – rychlost proudění;  $q_s$  – objemový průtok vody na jednotku zvodně reprezentující bodový přítok (+);  $C_s$  – koncentrace kontaminantu v přítocích;  $q$  – pórovitost;  $R_k$  – člen reprezentující chemické reakce kontaminantu. Zdroj: [73].

Matematicky je transportní rovnice řešena Eulerovou-Lagrangeovou metodou a to variantně pomocí metody charakteristik, modifikované metody charakteristik, či hybridní metodou spojující obě tyto metody. Pro vyhodnocování vstupních a výstupních údajů o proudění podzemních vod a koncentrací kontaminantů je převážně používán program SURFER<sup>(TM)</sup> (Golden Software Inc.).

### 3 PRAKTICKÁ ČÁST

V této kapitole budou popsány postupy experimentů, které byly využity při řešení disertační práce. Konkrétně jsou zde popsány metodiky vsádkových testů s kontaminovanou podzemní vodou (popř. s přidavkem horniny) a postupy, které byly použity pro vyhodnocení takto získaných dat. Dále je zde uveden postup, jakým způsobem probíhal vývoj uspořádání kolonových experimentů až do konečné podoby. V poslední části této kapitoly je popsána zájmová lokalita Piešťany, kde byla provedena pilotní aplikace nanoFe<sup>0</sup> a její numerický model.

#### 3.1 Třepací testy – popis rozkladu CHC použitím nanoFe<sup>0</sup>

Laboratorní experimenty jsou výchozím krokem k získání informací o průběhu obecně jakékoli chemické reakce. I když je myšlenka třepacích testů poměrně jednoduchá, tak tyto testy mají svoji nezastupitelnou roli při popisu působení možných sanačních činidel. Cílem těchto experimentů je simulovat reálné podmínky horninového prostředí, kde by mělo docházet k chemickému rozkladu kontaminace. Název „třepací test“ je odvozen od uspořádání experimentu zajišťujícího promíchávání vzorků (ať již vertikálním, nebo horizontálním pohybem) tak, aby byla simulována dynamika proudění podzemní vody v podzemí.

Na počátku jsou připraveny vzorky simulující prostředí obsahující kontaminaci (voda z lokality, popř. s přidavkem zeminy). Do tohoto systému je nadávkováno chemické činidlo, představující sanační zásah. Následně jsou měřeny koncentrace kontaminace v systému v čase (reakce systému na řídící zásah) a další parametry. V první fázi lze na základě těchto experimentů ověřit samotnou účinnost činidla pro daný typ kontaminace. V dalším kroku pak může být tímto způsobem optimalizováno řízení celého systému (celková dávka, popř. způsob dávkování činidla) [74].

##### 3.1.1 Metodika třepacích testů

Od založení výzkumného centra pro pokročilé sanační technologie (ARTEC) v roce 2005, byla v laboratořích ARTECu na Technické univerzitě v Liberci, provedena řada třepacích testů orientovaných převážně na výzkum oxidačně-redukčních sanačních metod pro in-situ aplikace. Byla testována řada sanačních činidel a to na různé typy kontaminací (organických i

anorganických). Jako činidla byly testovány různé formy nulmocného železa (v nano i makro podobě), manganistan draselný, fentonovo činidlo a další. Příkladem testovaných kontaminantů jsou: CHC, uran, polychlorované bifenyly, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) a další.

Během této doby byla postupně navržena metodika třepacích testů, která byla ověřena při mnoha experimentech. Dnes je tato metodika centrem ARTEC nabízena komerčním subjektům jako komplexní řešení pro návrh pilotních aplikací nových sanačních technologií. Jednotlivé kroky této metodiky jsou popsány v dalším textu.

Třepací testy jsou poměrně náročné vzhledem k vybavení laboratoří a množství práce. Úplně „standardní“ laboratorní testy, které zahrnují odběr vzorků, přípravné práce s úvodními analýzami a samotné třepací testy (s vodou, s vodou+zeminou, popř. kinetické třepací testy) mohou zabrat i více než 2 měsíce práce celého týmu pracovníků.

#### **3.1.1.1 Odběr a uchovávání vzorků**

Pro provedení kompletního testování je potřeba minimálně 10 kg zeminy a minimálně 30 L vody ze zájmové lokality. Vzorky je nutné odebrat do dobře těsnících nádob (barelů, plastových kbelíků) a před transportem do laboratoře je uchovávat v chladu a temnu. Dobu uchovávání vzorků je vhodné minimalizovat.

#### **3.1.1.2 Přípravné práce a úvodní analýzy**

Před započítáním vsádkových testů je nutné provést některé přípravné práce, zejména provést homogenizaci pevného vzorku a vstupní analýzy materiálu.

Homogenizace pevného vzorku zahrnuje odstranění částic o velikosti nad 2 cm, stanovení jejich hmotnostního podílu a dále kvartaci zbylého podílu. Z takto připraveného laboratorního vzorku se odebere část na provedení chemické analýzy a to minimálně na stanovení obsahu kontaminantu. Tento postup může být doplněn stanovením sušiny vzorku, popř. provedením síťové analýzy vzorku.

Voda se vzhledem k obsahu sedimentu před odběrem na analýzy homogenizuje promícháním (a dále vždy před dávkováním pro pokusy). Analýzy vody zahrnují hlavně stanovení koncentrace kontaminantu, hlavních aniontů a kationtů a stanovení fyzikálně-chemických parametrů – pH, ORP, rozpuštěného kyslíku a vodivosti.

Posledním krokem v přípravné fázi je příprava dávkování železných nanočástic. Vytvoří se pracovní suspenze s příslušným poměrem nanočástic.

### 3.1.1.3 Druhy třepacích testů

#### 3.1.1.3.1 Třepací testy s vodou

Hlavní podíl kontaminace je ve většině případů obsažen ve vodě, proto je test voda+nanoFe<sup>0</sup> základním testem pro odhad množství nanoFe<sup>0</sup> potřebného pro sanaci.

Pro testy je používáno 3–5 různých koncentrací nanoželeza. Koncentrace jsou voleny v dostatečně širokém rozpětí od desetin po jednotky gramů nanoželeza na litr vzorku.

Metodika třepacích zkoušek se neliší od běžně použité metodiky uváděné v literatuře - [76], [77], [78]. K přesně odměřenému množství kontaminované vody se odpipetuje odpovídající množství pracovní suspenze nulmocného nanoželeza. Množství přidaného nanoželeza je nezávisle kontrolováno na ICP-OES. Současně jsou připraveny slepé vzorky s kontaminovanou vodou bez přídavku nanoželeza. Vzorky jsou třepány na rotační třepačce, která byla pro tyto experimenty speciálně vyvinuta a umožňuje pravidelné naprogramované otáčení vzorků (viz Obr. 29). Intenzita třepání je nastavena na 1 půlotáčku za 2 minuty, přičemž vzorky jsou třepány po dobu 1 týdne (závisí na typu kontaminace). Po týdnu jsou odebrány vzorky na analýzu koncentrace kontaminantu, eventuálně další analýzy a proměření fyzikálně-chemických parametrů (zejména pH a ORP).



Obr. 29 Vertikální rotační třepačky PluNoTech<sup>®</sup> s.r.o.

#### 3.1.1.3.2 Třepací testy voda + zemina

Tento test je základním krokem pro stanovení účinnosti daného postupu pro konkrétní lokalitu a typ kontaminace a pro odhad množství nanoFe<sup>0</sup> potřebného pro sanaci.

Pro třepání je použit hmotnostní podíl voda : zemina v poměru 2 : 1. Zemina je navážena ve stavu, v jakém je dodána, bez předchozího sušení. Pro ustavení rovnováhy mezi pevnou a kapalnou fází jsou takto připravené vzorky ponechány minimálně na dobu 48 hodin na horizontální třepačce. Pro testování je voleno 3–5 různých koncentrací nanoželeza v dostatečně širokém intervalu (0,1<sup>1</sup>–1<sup>1</sup> gramů nanoželeza na litr vzorku). Do vzorku kontaminované zeminy a vody je pipetou nadávkováno odpovídající množství pracovní

suspenze s nulmocným nanoželezem. Současně jsou připraveny slepé vzorky s kontaminovanou vodou a zeminou, bez přídavku nanoželeza. Takto připravené vzorky jsou třepány na rotační třepačce obvykle po dobu 1 týdne (závisí na typu kontaminace).



Obr. 30 Příprava vzorku pro test; foto připravených vzorků v zábrusových sklenicích.

Přibližně po týdnu je zastaveno třepání vzorků a jsou ponechány v klidu tak, aby zemina mohla sedimentovat. Po dostatečné sedimentaci jsou odebrány vzorky vody na analýzu koncentrace kontaminantů, eventuálně i pro další analýzy. Dále jsou podle potřeby měřeny fyzikálně-chemické parametry (zejména pH a ORP). Analýzu kontaminantů lze provést buď pro kapalnou, nebo pevnou fázi, popř. pro obě.

#### **3.1.1.3.3 Kinetické třepací testy voda + zemina**

Kinetické testy jsou určeny pro odhad časového průběhu sanace. Na základě takto získaných dat lze zjistit kinetický řád reakce, zjistit tzv. poločas rozpadu kontaminantu a další informace o průběhu reakce. Testy se obvykle provádějí v uspořádání voda+zemina a to obvykle pro jednu koncentraci nanoželeza, zvolenou na základě předchozího testu.

Třepací testy jsou připravovány stejně jako v předchozím případě. Je nadávkováno několik různých koncentrací nanoFe<sup>0</sup> a zároveň je připraven slepý vzorek bez přídavku nanoželeza. Měření a odběr vzorků probíhá minimálně v pěti časech, při nich jsou odebírány vzorky pro analýzy, u kterých jsou také měřeny fyzikálně-chemické parametry. Časové kroky jsou voleny podle druhu kontaminace (obvykle je to: 24, 48, 72, 168 hodin, 2 a 4 týdny po započetí zkoušky). Podle potřeby je opět analyzován obsah kontaminantu popř. dalších látek v kapalně i pevné fázi.

#### **3.1.2 Eliminace přirozeného poklesu koncentrací podle slepého vzorku**

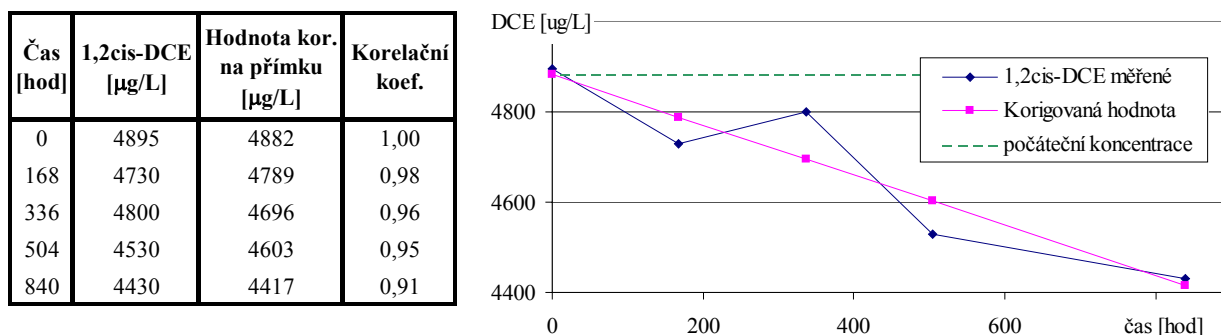
U každého měřeného vzorku lze pozorovat přirozený pokles koncentrací chlorovaných uhlovodíků. Ten je způsoben manipulací se vzorky při odběrech, popř. přirozenou degradací či sorpcí. Aby mohla být tato chyba eliminována, byl pro každý set měření s několika různými

koncentracemi nanoFe<sup>0</sup> připraven slepý vzorek bez železných nanočástic. S tímto slepým vzorkem byly prováděny stejné úkony jako s ostatními vzorky (odběry vzorků pro analýzy, měření fyzikálně-chemických parametrů).

Pro každý sledovaný kontaminant ve slepém vzorku (během většiny experimentů byly v celkové sumě CHC převážně zastoupeny: 1,2cis-DCE, TCE, PCE) byl tímto způsobem zjištěn korelační koeficient. Jednoduchým vynásobením změřené koncentrace příslušné látky a korelačního koeficientu lze získat pokles koncentrací, ke kterému dochází pouze v důsledku reakce s nanoželezem. Příklad výpočtu korelačního koeficientu je uveden v (32) a na Obr. 31 je dokumentován příklad pro 1,2cis-DCE. Všechna data, která budou dále v této práci prezentována, jsou upravena tímto způsobem, znázorňují tedy pokles koncentrací CHC pouze vlivem reakce s nanoFe<sup>0</sup>.

$$K_{\text{kor.}}(t) = C^*(t)/C_0$$

- (32) Výpočet korelačního koeficientu:  $K_{\text{kor.}}(t)$  – korelační koef.;  $C_0$  – počáteční měřená koncentrace korigovaná na přímku;  $C^*(t)$  – měřená koncentrace korigovaná na přímku;  $t$  – čas [hod].



Obr. 31 Příklad stanovení korelačního koeficientu poklesu koncentrace slepého vzorku pro 1,2cis-DCE;  $K_{\text{kor.}}(168) = 4789 / 4882 = 0,98$ .

Hodnota měřené koncentrace korigovaná na přímku ( $C^*(t)$ ) je z naměřených dat poklesu koncentrací dané látky získána metodou lineární regrese (viz kapitola 2.4). Počáteční koncentrace  $C_0$ , která je použita pro výpočet korelačního koeficientu  $K_{\text{kor.}}$ , představuje hodnotu  $C^*(t=0)$ .

### 3.2 Kolonové experimenty – testování migračních vlastností nanoFe<sup>0</sup>

Předchozí kapitola byla věnována samotnému ověření funkčnosti použití železných nanočástic pro in-situ redukci CHC a chemickému popisu celého procesu. Pro tento účel byly

naším hlavním nástrojem třepací testy. Dalším krokem na cestě za reálnou aplikací nanoFe<sup>0</sup> na konkrétní lokalitě je výzkum způsobu aplikace nanočástic do horninového prostředí tak, aby byl optimálně využit jejich redukční potenciál.

Obecně lze metodiku kolonových experimentů najít v literatuře, této rešerši je také věnována kapitola 2.7. Použité metodiky se však liší podle cíle experimentů. I přesto, že výsledky laboratorních testů mohou vyznít z pohledu migrace železných nanočástic optimisticky, tak jen zřídka je možno podobných pozitivních výsledků dosáhnout i při aplikacích na lokalitách.

Aby mohly být zkoumány migrační schopnosti železných nanočástic pro reálné vzorky hornin, byla v rámci této práce navržena a otestována vhodná metodika kolonových experimentů. Byla tak provedena řada kolonových experimentů, které jsou těžištěm předložené práce. Všechny tyto testy jsou zaměřeny na migraci nanoFe<sup>0</sup> bez vlivu chemické reakce s kontaminantem. Jejich cílem je získat data potřebná pro kalibraci numerického modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> a získat informace o vlivu horninového prostředí a způsobu infiltrace na další migraci nanočástic vlivem proudění podzemní vody v horninovém prostředí.

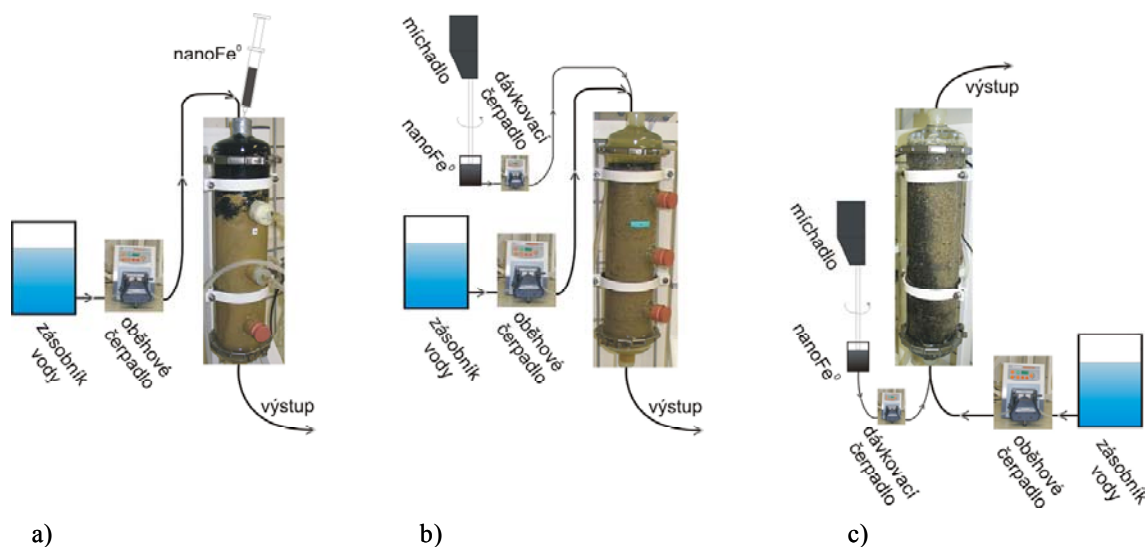
Tyto experimenty probíhají na Technické univerzitě v Liberci v laboratořích výzkumného centra ARTEC již od roku 2005. V průběhu této doby byla provedena řada kolonových experimentů. V této kapitole bude popsán celý postup prací - od prvních neúspěšných experimentů, které nám však daly velmi podstatné informace vztahující se k aplikaci nanoFe<sup>0</sup>, až do konečného stavu. V poslední části této kapitoly bude podrobně popsána navrhnutá funkční metodika kolonových experimentů, vhodná pro testování migračních vlastností železných nanočástic.

### **3.2.1 Kolonové experimenty I.**

Pro všechny experimenty I. byl použit stejný typ kolony, která je tvořena skleněným válcem dlouhým 50 cm, vyplněným zeminou simulující horninové prostředí. Na obou koncích válce je vstup/výstup přečerpávané vody. Ve skleněném válci jsou rovnoměrně rozmístěny tři otvory, se kterými bylo při návrhu kolonových experimentů počítáno pro odběr vzorků. Toto se však neosvědčilo (docházelo k ucpávání sond a zanášení filtrů) a při testech prakticky nejsou využívány. Celý systém je umístěn vertikálně (i když bylo také testováno horizontální uspořádání) a je promýván vodou pomocí peristaltického čerpadla. Ve spodní části je umístěn šterkový filtr (do výšky cca 5 cm), který zabraňuje úniku písku a homogenizuje vstupní proud

vody. V prvních experimentech byla místo štěrku použita perforovaná podložka s filtračním papírem, která měla přesný tvar jako spodní víčko kolony. Hydraulický odpor systému byl však velmi vysoký, koeficient filtrace se hlavně díky filtračnímu papíru pohyboval v řádech  $10^{-7}$  m/s, což prakticky znemožňovalo měření.

Na Obr. 32 jsou zobrazena bloková schémata uspořádání kolonových experimentů, která byla v průběhu měření testována.



Obr. 32 Blokové schéma kolonových experimentů: a) experimenty s jednorázovým nástříkem; b) použití dávkovacího čerpadla; c) uspořádání s prouděním vody proti gravitaci.

Při prvních kolonových experimentech byla použita reálná zemina získaná z vrtného jádra z lokality Kuřivody. Použití tohoto materiálu se však ukázalo jako poměrně komplikované. Horninové prostředí na této lokalitě je charakteristické velmi malou propustností s vysokým podílem jílovitých částic, s koeficienty filtrace v řádech  $10^{-6}$  m/s. Stejně tak použitá hornina z vrtného jádra obsahovala jílovité částice a při testech se ukázalo jako velmi složité vytvořit kolonu s průlinovým prostředím. Důsledkem použití této zeminy byla kolona s velmi nehomogenním objemem a s průlinovo-puklinovým prouděním. Zpravidla docházelo k vytvoření pukliny přes takřka celý objem kolony (viz Obr. 33), což zásadním způsobem ovlivňovalo proudění. I když je vytvořený proudový systém svou povahou podobný reálnému průlinově-puklinovému systému, takto získaná data by byla pouze velmi obtížně interpretovatelná a značně by se mezi jednotlivými kolonami lišila. Výsledky by tak nebylo možné použít pro kalibraci numerického modelu migrace  $\text{nanoFe}^0$  a pro porovnání různých typů železných nanočástic a podmínek experimentů.





Obr. 33 Puklina v jílovité hornině.

Na základě těchto výsledků byl pro další experimenty použit křemičitý písek o zrnitosti 0,5–2 mm s minimálním podílem jílovitých složek. I přesto, že je tento materiál v porovnání s reálnou zeminou prakticky homogenní, bylo možno pozorovat preferenční cesty v proudovém poli kolony (tyto mohou být způsobeny rozvrstvením zeminy při stavbě kolony). Takto vzniklé preferenční cesty mají stále podstatný vliv na rozložení proudového pole kolony. Avšak v porovnání s vlivem puklin, kde dochází ke skokovým změnám propustnosti prostředí o několik řádů, již není tento problém natolik zásadní a představuje přirozenou heterogenitu sedimentů.

Na základě zkušeností s kolonovými experimenty lze říci, že každá kolona je jedinečná. Prakticky nelze postavit dvě kolony, které i přes použití stejného materiálu a stejných postupů při jejich stavbě mají stejné proudové pole. Tento fakt je nutno mít na paměti při hodnocení a porovnávání výsledků kolonových testů.

### 3.2.1.1 Sestavení kolony

Kolona je tvořena otevřeným skleněným válcem a dvěmi skleněnými víčky. Válec i víčka jsou na okrajích opatřeny zábrusy, které na sebe přesně doléhají. K úplnému utěsnění je mezi zábrusy aplikován čirý silikonový gel. V prvním kroku je válec z jedné části uzavřen víčkem a do výšky 40 cm je zaplněn suchým materiálem (cca 5 cm štěrkového filtru ve spodní části, zbytek objemu je vyplněn použitou horninou – v našem případě převážně křemičitým pískem), poté je uzavřen i druhý konec válce. V další kroku jsou připojeny silikonové hadičky a čerpadlo se zásobníkem vody. Při plnění vodou je čerpadlo nastaveno na malý průtok (20 mL/min) tak, aby voda mohla pomalu postupovat (vzlínáním) a vytlačovat tak vzduch z horniny. Po úplném napuštění je zvětšen průtok čerpadla na 150 mL/min a kolona je takto ponechána dokud se její objem nevymění cca 20krát. Přitom dochází k odplavení drobných nečistot a jílovitých částic, které se dostávají do vlnosů a posledních zbytků vzduchu (sporadicky lze pozorovat uvolňování drobných vzduchových bublin).

U každé nově postavené kolony byla změřena její propustnost metodou měření hydraulického spádu. U všech kolon, kde byl jako náplň použit křemičitý písek, dosahoval koeficient filtrace podobných hodnot cca  $7 \times 10^{-4}$  m/s.

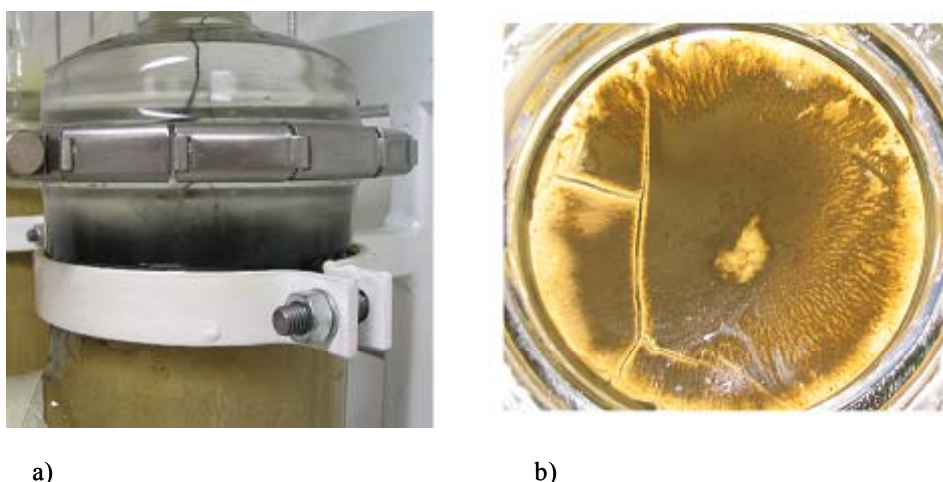
Jako médium byla při prvních testech použita deionizovaná voda. Při kolonových experimentech je však potřeba její značné množství, proto bylo testováno použití vody z vodovodního řadu. Z porovnání testů s destilovanou vodou a vodou z rozvodů nevyplýval žádný podstatný vliv této záměny – a v dalších testech byla tedy používána pouze voda z vodovodního řadu. Je zřejmé, že voda z rozvodů se podstatně liší od vody podzemní. Potenciálně největší problém by mohl způsobovat rozpuštěný kyslík, jehož koncentrace jsou ve vodě z rozvodů vyšší. Rozpuštěný kyslík velmi snadno reaguje s nanoželezem a tato reakce by tedy mohla mít vliv na migrační vlastnosti nanočástic. Proto bylo navrženo uspořádání, kdy byla na místo zásobníku s vodou použita nádoba s železnými pilinami, které jsou používány jako náplň reaktivních bariér. Obsah nádoby byl zvolen tak, aby doba zdržení uvnitř nádoby při daném celkovém průtoku byla větší než 30 min – tedy aby mohl být veškerý rozpuštěný kyslík redukován reakcí se šponami, což bylo ověřeno měřením koncentrace rozpuštěného kyslíku. Je třeba podotknout, že ani v tomto uspořádání však nebyl pozorován žádný podstatný vliv na migrační schopnosti nanočástic.

### **3.2.2 Vliv způsobu zasakování na migraci nanoFe<sup>0</sup>**

V průběhu kolonových experimentů bylo testováno několik způsobů zasakování suspenze nanoFe<sup>0</sup>. Při prvních testech byla kolona promývána ve směru gravitace a suspenze s nanoFe<sup>0</sup> byla aplikována pomocí jednorázové koncentrované dávky aplikované na horním konci kolony. Aplikace probíhala pomocí injekční stříkačky viz Obr. 32a). Tento způsob aplikace se však neosvědčil. Ve volné hladině nad povrchem horniny docházelo ke vzniku větších agregátů, které dále sedimentovaly, čímž ucpávaly volné póry a zabraňovaly tak dalšímu transportu horninou. Zprvu jsme tento jev přisuzovali vysoké koncentraci nanočástic ve volné hladině. Proto byla v dalších experimentech testována aplikace nanoFe<sup>0</sup> pomocí dávkovacího čerpadla v menších koncentracích a delším časovém intervalu. Tyto experimenty však měly podobný výsledek. V počátku zasakování suspenze dávkovacím čerpadlem byla pozorována částečná migrace nanočástic, po určité době však opět došlo k vytvoření větších agregátů a ucpání povrchu horniny a zamezení další migrace. S dalším prodloužením času aplikace nanočástic se pak pouze zvětšovala vrstva částic železa na povrchu horniny. Stav kolony po cca 2 hodinách zasakování suspenze nanoFe<sup>0</sup> je dokumentován na Obr. 35.

V důsledku těchto neúspěšných pokusů byla provedena změna směru proudění vody kolonou (byl testován směr proti gravitaci). Tato změna měla mít za následek odstranění problémů s usedáním agregátů na povrchu horniny a s následným ucpáváním volných pórů. Tento předpoklad se potvrdil a směr proudění proti gravitaci se ukázal z hlediska funkčnosti experimentu jako optimální. Větší agregáty tak mohou sedimentovat na dno kolony, kde už nepředstavují překážku v dalším šíření nanoFe<sup>0</sup> kolonou. Další výhodou tohoto způsobu zasakování nanočástic je i podobnost s realitou, kdy je do vrtu zasakována suspenze a případné větší agregáty, které by mohly zabraňovat migraci, mohou sedimentovat na dno vrtu. Všechny další prezentované výsledky jsou získány při kolonových testech v uspořádání „proti gravitaci“ (při jednom experimentu bylo navíc testováno horizontální upořádání).

Celý vývoj způsobu zasakování suspenze s nanočásticemi je dokumentován na Obr. 32.



Obr. 34 Výsledek aplikace nanoFe<sup>0</sup> pomocí injekční stříkačky: a) usazování nanoFe<sup>0</sup> na vstupu do kolony; b) povrch výplně kolony po ukončení aplikace nanoFe<sup>0</sup>.



Obr. 35 Vrstva částic železa po aplikaci dávkovacím čerpadlem.

### 3.2.3 Stopovací testy

Stopovací testy slouží k získání základních informací o proudění vody kolonou. Jejich princip spočívá v zasáknutí chemické látky (konzervativního stopovače) a měření její koncentrace (popř. jiné fyzikálně-chemické veličiny odpovídající koncentraci látky) na výstupu z kolony. Je důležité, aby jako stopovač byla použita látka, která se v proudovém poli pohybuje bez retardace. Při stopovacích testech na lokalitách je často používán fluorescein nebo bromidy a to z důvodů pozad'ových koncentrací  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ . V našem případě byl použit roztok NaCl, protože pozad'ové koncentrace použité vody z vodovodního řadu byly pouze 150–200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Na výstupu z kolony byla měřena měrná vodivost, která odpovídá koncentraci rozpuštěných chloridových iontů v roztoku. Aplikace stopovače probíhala dvěma způsoby: i) jednorázovým zásakem malého množství stopovače pomocí injekční stříkačky; ii) popř. byl použit stejný způsob kontinuálního dávkování pomocí čerpadla jako v případě injektáže suspenze nanočástic (do doby, než se koncentrace stopovače na výstupu z kolony ustálila na konstantní hodnotě).

Aby mohly být výsledky stopovacích testů jednotlivých kolon jednoduše porovnávány, je vhodné naměřené průběhy koncentrací stopovače na výstupu z kolony vynášet do grafů ve formě [66]:

$$\frac{C}{C_0} = f\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

- (33) Kde:  $C$  – změřená koncentrace v čase  $t$  (měřené vodivosti);  $C_0$  – koncentrace stopovače na vstupu (rovna maximální změřené koncentraci na výstupu);  $V$  – celkový proteklý objem za čas  $t$ ;  $V_0$  – pórový objem kolony.

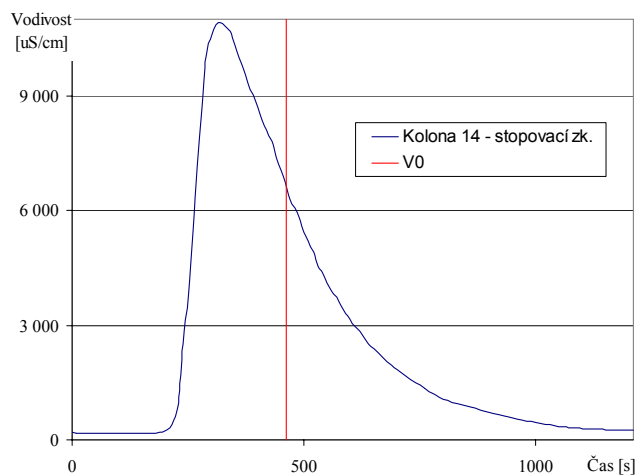
Pórový objem kolony  $V_0$  je vypočten z polohy těžiště plochy pod křivkou průběhu vodivosti získané při stopovací zkoušce. Viz následující příklad ((34), Obr. 36).

$$t_{V_0} = \frac{\sum (t_i \times \text{Cond}_i)}{\sum \text{Cond}_i}$$

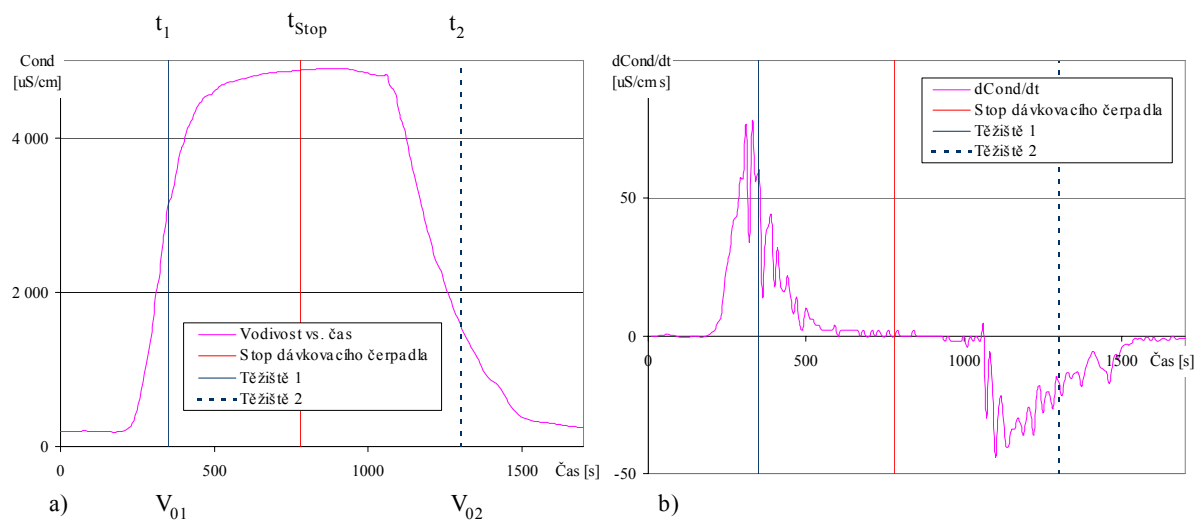
- (34) Výpočet polohy těžiště:  $t_i$  – čas  $i$ -tého vzorku;  $\text{Cond}_i$  – změřená výstupní vodivost v  $t_i$ .

Pokud je při stopovací zkoušce použito kontinuální dávkování stopovače, lze stejný postup (viz (34)) určení pórového objemu aplikovat na derivaci naměřeného průběhu stopovače. S výhodou lze při tomto postupu využít náběžné i sestupné hrany při zasakování

resp. vyplavování stopovače a výsledný pórový objem je stanoven jako průměrná hodnota těchto dvou zjištěných časů.



Obr. 36 Graf naměřené koncentrace výstupní vodivosti v čase, získaný při stopovací zkoušce. V grafu je zanesena časová poloha těžiště plochy pod křivkou odpovídající pórovému objemu  $V_0$ .



Obr. 37 Určení pórového objemu pomocí stopovací zkoušky s kontinuálním dávkováním stopovače: a) průběh měřené vodivosti výstupní vody; b) derivace měřené výstupní vodivosti.

### 3.2.4 Testování migrace železných nanočástic

Po ověření funkčnosti zasakování nanočástic ve směru proti gravitaci se mohlo přistoupit k podrobněji zpracovaným pokusům, jejichž průběh byl důkladně zdokumentován. Kolony pro tyto testy byly vytvořeny stejným způsobem, jaký byl popsán v předchozím experimentu. Jako obsah kolon simulující horninové prostředí byl použit křemičitý písek, který se osvědčil v předchozích experimentech. Na spodní straně kolony byl použit šterkový filtr. U každé

kolony bylo provedeno měření hydraulické vodivosti, naměřené koeficienty filtrace byly v intervalu  $6,6 \times 10^{-4}$ – $7,4 \times 10^{-4}$  m/s. Pro úplnost byla u každé kolony provedena stopovací zkouška.

Kolonové experimenty probíhaly v otevřeném cyklu, průtok oběhového čerpadla byl nastaven na cca 85 % celkového průtoku. Na jeho vstupu byl zásobník s čistou vodou, která byla v průběhu experimentu doplňována. Injektáž suspenze nanoFe<sup>0</sup> probíhala pomocí dávkovacího čerpadla (cca 15 % celkového průtoku). Celkový průtok u všech kolon byl v intervalu 100–160 mL/min.

Pro testy bylo použito nanočástic TODA a NANOIRON. Pouze tyto dva druhy byly k dispozici v dostatečném množství nutném pro migrační testy. Koncentrace nanoFe<sup>0</sup> v dávkovací suspenzi byla v rozmezí 1,0–1,4 g/L. Tento interval je způsoben přípravou dávkovací suspenze, kdy lze pouze velmi obtížně odměřit přesné množství nanočástic aplikovaných do zásobníku. Pro naše potřeby je však tato informace o koncentraci dostačující. Suspenze byla připravována po dávkách o objemu 1 L, do každé dávky byl pro vyrovnaní iontové síly roztoku aplikován 1 g KBr (výsledná koncentrace KBr ve vodě procházející kolonou byla na úrovni 0,15 g/L). Před aplikací do zásobníku, byla každá dávka suspenze po dobu 10 minut míchána v mixéru, aby byly rozrušeny velké agregáty vzniklé skladováním. V zásobníku před dávkovacím čerpadlem byla po celou dobu aplikace suspenze míchána pomocí rotačního míchadla, aby bylo co nejvíce zamezeno agregaci před samotnou injektáží do kolony.

Množství aplikovaného nanoželeza bylo pro jednotlivé experimenty mírně odlišné. V závislosti na počtu dávek bylo aplikováno od 2 do 10 g nanoželeza na kolonu. Po aplikaci poslední dávky nanočástic byla obě čerpadla vypnuta a takto byla kolona ponechána po dobu 1 až 2 dnů. Během této doby mohly nanočástice, které byly ve vznosu, postupně sedimentovat v pórech horniny. Po ustálení byla z kolony voda vypuštěna a kolona byla ponechána po dobu 1 týdne otevřená tak, aby zbylá část vody mohla volně odtéci. Vyteká voda byla zachycována, aby v ní mohlo být změřeno množství nanoželeza pro stanovení celkové bilance. Následně byla kolona vertikálně rozdělena na stejně velké části (po 300 g), ve kterých byla změřena celková koncentrace železa. Pozad'ová koncentrace železa v použitém písku se pohybovala na úrovni cca 0,02 mg/kg horniny. V dalším textu budou uvedeny konkrétní parametry vybraných experimentů. Kompletní dokumentace ostatních kolonových testů včetně fotografií i neúspěšných experimentů je obsažena v příloze.

### 3.2.5 Kolonové experimenty II.

V další sadě kolonových testů, které byly provedeny cca 6 měsíců po ukončení první sady experimentů, byly po předchozích zkušenostech provedeny úpravy, které měly vést ke zjednodušení práce, lepší dokumentaci a vyhodnocování.

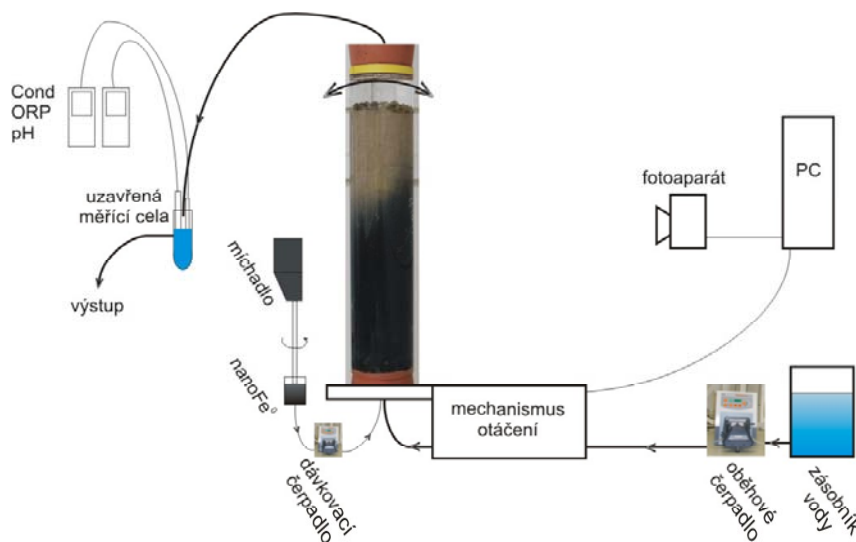
Bylo zachováno vertikální uspořádání kolony a způsob zasakování suspenze proti směru gravitace z promíchávané nádoby pomocí dávkovacího čerpadla (viz Obr. 32). Kolony byly opět naplněny stejným typem písku, který se osvědčil i v předchozích testech. Byla však použita jiná metoda plnění. Místo naplnění suchým materiálem a následným napouštěním vodou byl písek do kolony plněn „pod vodou“. Tzn. byla připravena dostatečná zásoba písku, který byl celý ponořen ve vodě a homogenizován tak, aby tato směs obsahovala co nejméně vzduchových bublin. Tato směs pak byla aplikována do kolony. Podle předpokladu výsledná kolona obsahovala menší množství bublin vzduchu a materiál byl homogenněji rozprostřen.

Namísto původního skleněného válce dlouhého 50 cm s průměrem 10 cm byl použit menší válec s délkou 34 cm a vnitřním průměrem 7 cm. Tato změna byla provedena kvůli menším nárokům na materiál (menší spotřeba vody při zachování stejných rychlostí proudění a menší potřebná množství nanoželeza), zjednoduší práci s kolonou a menším finančním nárokům – mohl být použit jiný způsob odběru vzorků horniny z kolony, při kterém byl skleněný válec zničen. Odběr vzorků hornin probíhal podle následujícího postupu: po zastavení dávkování suspenze byla celá kolona odstavena – bez vypouštění vody a umístěna do mrazicího boxu. Po zmrznutí byl skleněný válec rozbit a zmrzlá náplň byla rozřezána na vzorky, ve kterých bylo standardním způsobem jako při předchozích testech provedeno měření množství celkového Fe. Tímto postupem odpadla nepřesnost, která vznikala při vypouštění vody z kolony, kdy nebylo možné přesně určit, jaké množství nanoželeza bylo transportováno zpět vlivem opačného proudění.

Dalším vylepšením oproti předchozímu postupu bylo kontinuální měření základních fyzikálně-chemických parametrů výstupní vody v průběhu experimentu. Tyto informace mohou přinést zajímavé poznatky o chování  $\text{nanoFe}^0$  při migraci horninovým prostředím.

Poslední změnou bylo instalování kolony do systému, který umožňuje automatické fotografování celého válce a dokumentování migrace nanočástic celým objemem kolony. V časech definovaných uživatelem je po krocích vyfotografována celá kolona – při každé celé otáčce je pořízeno 30 fotografií. Tato data jsou pak automaticky ukládána do připojeného PC společně se záznamem času pořízení a následně jsou vyhodnocena pomocí metod pro zpracování obrazu. Z každé série 30 fotografií je vytvořeno panorama celé kolony, kde lze

velmi dobře dokumentovat průběh migrace, popř. identifikovat preferenční cesty v proudovém poli kolony. Tento systém navíc umožňuje dokumentovat dynamiku migrace mraku tvořeného železnými nanočásticemi pomocí pokročilých metod vyhodnocení obrazu. Blokové schéma tohoto uspořádání je zachyceno na Obr. 38. Obr. 39 prezentuje uspořádání experimentu v laboratoři. Na Obr. 40 je dokumentován postup řezání kolony na jednotlivé vzorky.



Obr. 38 Blokové schéma uspořádání kolonových testů II.



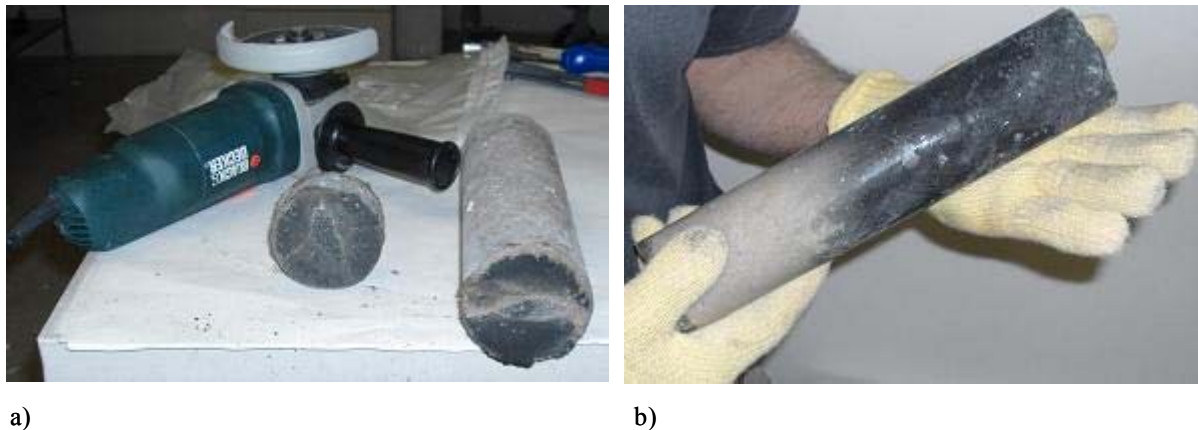
Obr. 39 Foto uspořádání kolonových experimentu II.

Vylepšení oproti předchozím kolonovým testům:

- menší kolona (menší nároky na celkové množství vody a nanoželeza)
- plnění kolony „pod vodou“
- jiný způsob odběru vzorků horninového prostředí (zmražení kolony a rozřezání)



- kontinuální měření základních fyzikálně-chemických parametrů (pH, ORP, Cond)
- automatický záznam průběhu migrace  $\text{nanoFe}^0$  s využitím metod pro vyhodnocení obrazu



Obr. 40 Kolonové testy II: a) řezání kolony; b) zmrzlý obsah kolony.

Během této sady kolonových experimentů bylo testováno několik druhů modifikovaných  $\text{nanoFe}^0$ . Podrobná data u vybraných experimentů jsou prezentována v kapitole 4, kompletní dokumentace je obsažena v příloze.

### 3.2.6 Měření celkové koncentrace Fe ve vzorcích z kolony

Při hodnocení migračních schopností železných nanočástic horninou je důležitou informací rozložení koncentrace Fe v koloně po ukončení zásaku suspenze. V prvních kolonových testech byla kolona vypuštěna a poté rozebrána na vertikální části, ve kterých bylo změřeno celkové množství Fe. V další sadě kolonových testů byl pro odběr vzorků použit jiný postup, kdy byla kolona po ukončení zásaku zmrazena a rozřezána na části, ve kterých bylo opět stanoveno celkové množství Fe. V obou případech bylo pro stanovení celkového Fe ve vzorcích použito stejné metody:

- 1) celý vzorek vysušen, zvážen (měření vlhkosti) a homogenizován,
- 2) z homogenizovaného vzorku odebrána část – 100 g,
- 3) přidáno 50 mL HCl (36 %),
- 4) dále bylo aplikováno 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %),
- 5) po zreagování vzorku s činidly (rozpuštění všeho Fe) přidáno 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 6) v takto připraveném výluhu je pomocí ICP-OES změřena koncentrace celkového rozpuštěného Fe.

## **Měření koncentrace Fe ve vodných vzorcích (bez horninové matrice)**

Tohoto postupu je využíváno pro měření koncentrace Fe ve výstupní vodě z kolony.

- 1) měřený vodný vzorek je homogenizován a ze vzorku je odebráno 10 mL,
- 2) přidáno 20 mL HCl (36 %),
- 3) dále aplikováno 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %),
- 4) po zreagování vzorku s činidly (rozpuštění všeho Fe) přidáno 200 mL H<sub>2</sub>O,
- 5) v takto připraveném výluhu je pomocí ICP-OES změřena koncentrace celkového rozpuštěného Fe.

### **3.3 Lokalita Piešťany – pilotní aplikace nanoFe<sup>0</sup>**

Aby mohl být celý postup návrhu modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> na základě kolonových experimentů s reálnou horninou verifikován, bylo třeba ověřit získaný model na konkrétních datech z lokality. Pro toto ověření byla vybrána lokalita Piešťany, kde byla v roce 2005 provedena pilotní aplikace železných nanočástic. V rámci sanačních prací na této lokalitě byl také vytvořen proudový a transportní model. Oba tyto modely byly kalibrovány: proudový model byl kalibrován na základě bodových měření hladin podzemní vody a čerpacích zkoušek, pro kalibraci transportního modelu byla využita stopovací zkouška, která byla na lokalitě provedena [6], [79]. Oba tyto modely pak byly použity při návrhu modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> při sanačním zásahu.

#### **3.3.1 Popis lokality Piešťany**

Zájmová lokalita, kde byla provedena pilotní aplikace nanoFe<sup>0</sup> za účelem ověření sanace CHC pomocí nanočástic nulumocného železa, leží v katastru obce Piešťany na Slovensku. Přítomná stará ekologická zátěž vznikla dlouhodobými úniky CHC z blízkého závodu TESLA Piešťany. Hlavními kontaminanty na lokalitě jsou alifatické chlorované uhlovodíky PCE, TCE a DCE.

Geologicky patří území do oblasti Poddunajské nížiny, oddílu Dolnovážské nivy. Terén je rovinatý mírně se svažující k jihu s nadmořskou výškou mezi 158–161 m n. m. Kolektor je tvořen dobře propustnou směsí štěrků a písků se značně heterogenní velikostí zrn. Štěrková zrna tvoří granitoidy, krystalické břidlice, křemen, pískovce a karbonáty. Svrchní vrstva s mocností cca 3 m je tvořena jíly a písky s vysokým podílem organické hmoty. V místě pilotní aplikace nanoželeza dosahuje mocnost kolektoru maximálně 19 m. Podloží je tvořeno jílovou vrstvou s nízkou propustností [79].

Hydrogeologicky je oblast typická příbřežní niva s dobrou až velmi dobrou propustností s vysokou variabilitou a to jak horizontální tak vertikální. Typické koeficienty filtrace jsou:  $2 \times 10^{-4}$ – $4 \times 10^{-2}$  m/s. Karotážními měřeními, stopovacími zkouškami i vlastním pilotním testem bylo na lokalitě potvrzeno velmi rychlé proudění podzemní vody v řádech  $1^1$  m/den [79].



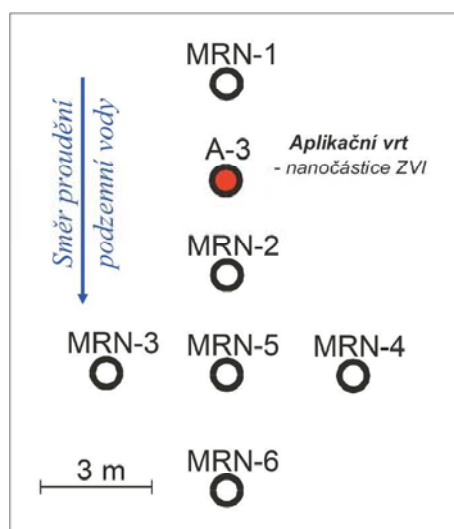
Obr. 41 Lokalita Piešťany: kontaminovaná oblast. Zdroj: [6].

### 3.3.2 Aplikace nanoFe<sup>0</sup> na lokalitě

V rámci pilotního testu byly nanočástice aplikovány ve formě vodné suspenze s koncentrací cca 1 g/L do infiltračního objektu A-3 (viz Obr. 42). Injektáž byla provedena během dvou dnů (11.–12.7.2005) v období vyrovnané hladiny podzemní vody. Celkem bylo aplikováno 20 kg nanočástic, což při koncentraci nanoFe<sup>0</sup> 1 g/L odpovídá 20 m<sup>3</sup> vodné suspenze. Před a po aplikaci byly v nepravidelných intervalech měřeny hladiny podzemní vody. Výsledky těchto měření ukázaly, že díky velmi vysoké hydraulické vodivosti horninového prostředí a pomalému zasakování bylo zvýšení hladiny podzemní vody v pozorovacích vrtech velmi nepatrné a po ukončení zasakování se hladina rychle vrátila na původní hodnotu. V Tab. 6 jsou uvedeny detailní parametry způsobu aplikace nanočástic.

Parametr	Hodnota
Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> v suspenzi	1 g/L
Celkové množství nanoFe <sup>0</sup>	20 kg
Průtok dávkovacího čerpadla	0,56 L/s
Doba aplikace 11.7.2005	3 hod
Doba aplikace 12.7.2005	7 hod

Tab. 6 Lokalita Piešťany: parametry zasáknutí suspenze nanočástic do aplikačního objektu A-3.



Obr. 42 Lokalita Piešťany: schéma aplikačního a pozorovacích vrtů pro aplikaci nanoFe<sup>0</sup>. Zdroj: [6].

### 3.3.3 Parametry proudového a transportního modelu

V rámci průzkumných prací před pilotní aplikací nanoFe<sup>0</sup> byl v AQUATEST a.s. vytvořen numerický model této lokality, na jehož návrhu jsem se podílel. Tento model pak posloužil jako základ pro otestování výsledků modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> získaného při kolonových testech. Modelované území má rozlohu 90×80 m. Pro modelování byla použita pravidelná modelová síť s elementy o velikosti 1×1 m. K popsání proudění na lokalitě bylo použito celkem 7 200 aktivních modelových elementů. Vyznačení okrajových podmínek, modelové sítě, situování aplikačního a monitorovacích objektů v matematickém modelu je uvedeno v příloze disertační práce. Vstupní data obou modelů jsou uvedena v Tab. 7. Podrobný popis tohoto modelu není předmětem této práce, podrobně se s ním lze seznámit v [79].

Parametr	Hodnota
<i>Jednotky a časové kroky</i>	
časové jednotky	sekunda
délkové jednotky	metr
počet simulačních period	1 (rovnovážný stav)
<i>Počet vrstev a elementů</i>	
počet vrstev a elementů	1
počet řádek	80
počet sloupců	90
délka modelového elementu v ose x	1 m
délka modelového elementu v ose y	1 m
počátek souřadné sítě v ose x	-517582
počátek souřadné sítě v ose y	-1237196
<i>Typ hladiny a vrstvy</i>	
hladina	volná
strop kolektoru (vrstva 1)	159,3–159,5 m
báze kolektoru (vrstva 1)	150 m
<i>Okrajové podmínky</i>	
I. okrajová podmínka - Dirichletova	okraj modelu
II. okrajová podmínka - Neumannova	nepoužita
III. okrajová podmínka - Cauchyho	nepoužita
<i>Další parametry</i>	
efektivní pórovitost	0,22
koeficient filtrace	$1,94 \times 10^{-3}$
infiltrace	142 mm/rok
počáteční piezometrické výšky	156,8–156,9 m
<i>Parametry disperzního modelu</i>	
podélná disperzivita	5 m
poměr horizontální a podélné disperzivity	0,1
poměr vertikální a podélné disperzivity	0,1

Tab. 7 Lokalita Piešťany: parametry proudového a transportního modelu.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části disertační práce budou popsány jednotlivé výsledky, které byly dosaženy v rámci laboratorních a navazujících prací. První podkapitola je věnována třepacím testům, které posloužily k získání základních informací o průběhu reakce při redukci CHC pomocí  $\text{nanoFe}^0$  (určení kinetiky reakce a definování jejího matematického modelu, naměřeným výsledkům průběhu redukce CHC pomocí nanoželeza a hodnocení efektivity použití jednotlivých druhů  $\text{nanoFe}^0$ ). V další podkapitole jsou popsány výsledky získané při měření velikostní distribuce a povrchového náboje různých druhů železných nanočástic, které mají rozhodující vliv na jejich migrační schopnosti. V navazující podkapitole jsou interpretovány výsledky kolonových experimentů zaměřených na migraci železných nanočástic. Další podkapitola je věnována návrhu modelu migrace  $\text{nanoFe}^0$  na základě kolonových testů s horninou z konkrétní lokality. V předposlední podkapitole je verifikován navrhnutý model migrace  $\text{nanoFe}^0$  na základě informací získaných při pilotní aplikaci na lokalitě Piešťany. V poslední podkapitole je popsána navrhnutá metodika kolonových testů vhodná pro hodnocení a porovnání migračních schopností různých druhů železných nanočástic.

### 4.1 Třepací testy

Tato kapitola je věnována výsledkům práce zaměřeným na popis chemické reakce při redukci CHC pomocí  $\text{nanoFe}^0$ . V prvním kroku byl identifikován řád této reakce a tedy i model, který je možno použít pro její popis. V navazující části jsou prezentovány výsledky vybraných experimentů s následující diskusí věnovanou pozorovaným vlastnostem testovaných druhů  $\text{nanoFe}^0$ .

#### 4.1.1 Určení řádu kinetiky rozkladu CHC pomocí $\text{nanoFe}^0$

Prvním úkolem s naměřenými daty bylo identifikovat řád kinetiky rozkladu chlorovaných uhlovodíků pomocí železných nanočástic. Za tímto účelem byly pro všechny naměřené poklesy (pro jednotlivé složky CHC) vytvořeny charakteristické grafy kinetik 0., 1. a 2. řádu. Celý tento postup je prezentován v příloze disertační práce – kapitola: Příklad určení řádu kinetiky rozkladu CHC pomocí  $\text{nanoFe}^0$ . Postup určení řádu kinetiky reakce je dokumentován na datech ze dvou vybraných experimentů: i) třepací testy s kontaminovanou vodou z lokality Kuřívody a s nanoželezem TODA (pro koncentraci nanočástic TODA 1,32 g/L); a ii) testy

s kontaminovanou vodou a zeminou z lokality Reinikensdorf a s nanoželezem Zhang (pro koncentraci nanoželeza Zhang 0,62 g/L).

#### 4.1.1.1 Vyhodnocení

Na základě výsledků třepacích testů se ukázalo, že rozklad CHC pomocí nanoFe<sup>0</sup> lze nejlépe popsat kinetikou 1. řádu. Byly testovány i kinetiky jiných řádů (0. a 2.), ale tyto dosahovaly horších výsledků (viz Tab. 8). Podobných výsledků, které byly ve prospěch popisu kinetikou prvního řádu, bylo dosaženo i při hodnocení dalších třepacích testů.

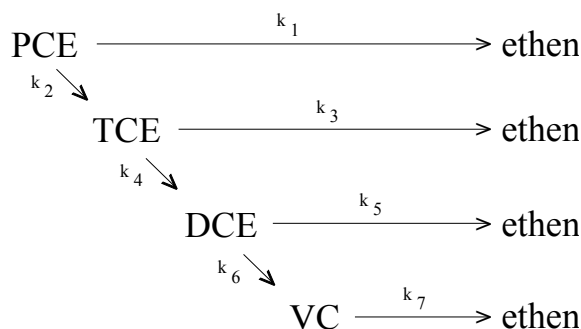
Při určování kinetiky rozkladu CHC je nutno brát v úvahu fakt, že proces dechlorace probíhá dvěma způsoby: přímou redukcí CHC na ethen (popř. ethan) a postupnou dechlorací přes uhlovodíky s menším počtem chlórů, viz Obr. 43. Cesta postupné redukce přes jednodušší uhlovodíky pak může být zdrojem nepřesností při určování kinetiky rozkladu TCE a 1,2cis-DCE vlivem toho, že tyto dvě látky jsou meziproduktem. Koncentrace TCE a DCE mohou v důsledku reakce dokonce krátkodobě vzrůst. To lze nejčastěji pozorovat v případě DCE, jehož redukce probíhá řádově pomaleji než redukce PCE a TCE. Příklad tohoto lze dokumentovat na testu „Olomouc+voda“ viz příloha, kde lze pro nejnižší použitou koncentraci nanoželeza (0,7 g/L) pozorovat víceméně konstantní koncentrace DCE po celou dobu testu.

NanoFe <sup>0</sup>	Řád testované kinetiky	DCE – R <sup>2</sup>	TCE – R <sup>2</sup>	PCE – R <sup>2</sup>
Toda	0.	0,77	0,73	0,42
	<b>1.</b>	<b>0,83</b>	<b>0,99</b>	<b>0,90</b>
	2.	0,87	0,75	0,74
Zhang	0.	0,78	0,54	0,86
	<b>1.</b>	<b>0,91</b>	<b>0,86</b>	<b>0,98</b>
	2.	0,64	0,92	0,97

Tab. 8 Porovnání vypočtených koeficientů spolehlivosti charakteristických grafů testovaných kinetik.

Rozklad CHC lze popsat zjednodušeným rozpadovým schématem (Obr. 43), které vychází z obecného rozpadového schématu prezentovaného v teoretické části (Obr. 13). Hlavním faktorem, který má základní vliv na průběh reakce, je koncentrace nanočástic. Pro menší koncentrace nanočástic dochází k odbourávání složek CHC postupnou dechlorací, kdy část kontaminace je odbourána přímou cestou na ethen a u zbytku kontaminace lze pozorovat postupnou dechloraci (PCE >> TCE >> DCE >> VC >> ethen). Poměr mezi množstvím kontaminace rozloženým přímou cestou a postupně se s rostoucí koncentrací nanočástic mění

ve prospěch cesty přímé. Pro vysoké koncentrace nanočástic již lze prakticky pozorovat pouze cestu přímou [49].



Obr. 43 Schématický model rozpadu CHC ( $k_i$  – kinetické konstanty prvního řádu  $i$ -té reakce).

Tomuto rozpadovému schématu odpovídá pro zjištěnou kinetiku 1. řádu soustava diferenciálních rovnic (35)–(38). Kde  $A_{\text{PCE}}$ ,  $A_{\text{TCE}}$ ,  $A_{\text{DCE}}$ ,  $A_{\text{VC}}$  jsou koncentrace příslušných ethenů v čase a  $k_i$  kinetické konstanty 1. řádu daných reakcí.

$$\frac{dA_{\text{PCE}}}{dt} = -k_1 A_{\text{PCE}} - k_2 A_{\text{PCE}}$$

(35) Rozklad PCE.

$$\frac{dA_{\text{TCE}}}{dt} = k_2 A_{\text{PCE}} - k_3 A_{\text{TCE}} - k_4 A_{\text{TCE}}$$

(36) Rozklad TCE.

$$\frac{dA_{\text{DCE}}}{dt} = k_4 A_{\text{TCE}} - k_5 A_{\text{DCE}} - k_6 A_{\text{DCE}}$$

(37) Rozklad DCE.

$$\frac{dA_{\text{VC}}}{dt} = k_6 A_{\text{DCE}} - k_7 A_{\text{VC}}$$

(38) Rozklad VC.

#### 4.1.2 Naměřené poklesy koncentrací CHC vlivem reakce s $\text{nanoFe}^0$

Při měřeních jsou detekovány také jiné typy CHC než sledované PCE, TCE a DCE, např. 1,2-trans DCE a VC, které jsou však v sumě CHC zastoupeny pouze minimálně (méně jak



1 % v sumě CHC). Z tohoto důvodu jsou v prezentovaných grafech zobrazeny naměřené průběhy koncentrací pouze hlavních složek kontaminace CHC (tzn. PCE, TCE, DCE).

Při vyhodnocování třepacích testů vycházíme z informací získaných při 8 různých uspořádáních třepacích experimentů. Pro každé uspořádání je připraveno několik vzorků s různými koncentracemi nadávkovaného nanoFe<sup>0</sup>. V Tab. 9 je uveden typ uspořádání třepacích testů, příslušné koncentrace nanoFe<sup>0</sup> a druh nanoželeza, který byl použit. Experiment, který je v Tab. 9 označen jako „Voda (Japan)“, prezentuje naměřená data obdržená od výrobce nanoželeza TODA Kogyo. Experimenty se zeminou mají stejné uspořádání, liší se jen původem vzorku zeminy, který byl pro testy použit. Lokality, ze kterých byly vzorky zemin odebrány, jsou uvedeny v závorkách. U experimentu „Voda“ v Tab. 9 je použito nanoželezo s označením ZHP-16. Jedná se o nový typ nanoFe<sup>0</sup>, jehož výroba probíhá na Univerzitě Palackého v Olomouci a na jehož vývoji se podílí také výzkumné centrum ARTEC. Tento typ nanoFe<sup>0</sup> se stal základem pro dnes komerčně nabízený produkt NANO FER 25 (25N a 25S) od firmy NANO IRON s.r.o.

Uspořádání experimentu	Typ nanoFe <sup>0</sup>	Aplikované koncentrace nanoFe <sup>0</sup> [mg/L]
Voda	Toda	428 1 320 8 220
Voda + zemina (Kuřívody)	Toda	428 1 320 8 220
Voda (Japan)	Toda	10 000 15 000
Voda	Zhang	503 2 430 3 120
Voda + zemina (Kuřívody)	Zhang	503 2 430 3 120
Voda + zemina (Reinikensdorf)	Zhang	621 2 510
Voda	ZHP-16	683 2 353 6 673
Voda + zemina (Hořice)	Toda	1 500

Tab. 9 Přehled třepacích experimentů.

Vzhledem k velkému množství naměřených dat jsou v dalším textu prezentovány výsledky dvou třepacích testů. Ostatní naměřená data jsou součástí přílohy této práce.

Při sledování průběhu reakce jsou kromě koncentrací sledovaných kontaminantů také měřeny základní fyzikálně-chemické parametry vzorků. Konkrétně byly při testech měřeny: pH, ORP a koncentrace rozpuštěného O<sub>2</sub>. Vzhledem k vysoké reaktivitě nulmocného železa lze při jeho aplikaci vždy pozorovat pokles oxidačně-redukčního potenciálu – ORP (zvyší se koncentrace volných elektronů), přičemž velikost tohoto poklesu je úměrná koncentraci nanoFe<sup>0</sup>. Jak již bylo zmíněno v teoretické části, jsou železné nanočástice extrémně náchylné k oxidaci kyslíkem. Sledováním koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě lze tedy také dobře monitorovat působení nanoFe<sup>0</sup>.

#### 4.1.2.1 Třepací test „Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“

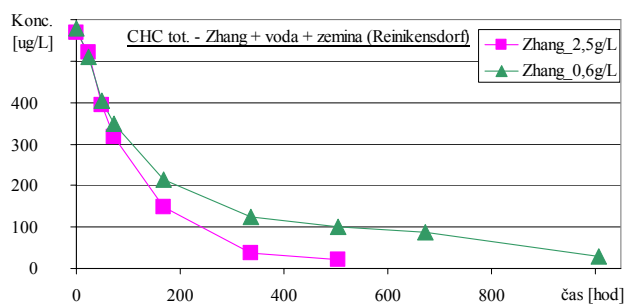
V tomto třepacím experimentu bylo testováno použití nanoFe<sup>0</sup> typu Zhang s vodou kontaminovanou CHC a zeminou z lokality Reinikensdorf. Do vzorků byly aplikovány dvě koncentrace nanoFe<sup>0</sup> (viz Tab. 10), poté byly měřeny koncentrace CHC a fyzikálně-chemické parametry.

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Zhang_2,5g/L	2510
Zhang_0,6g/L	621

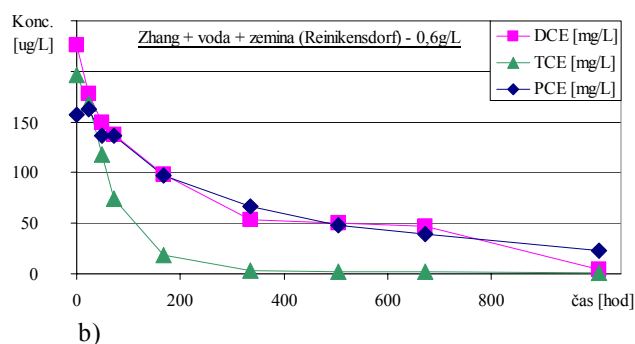
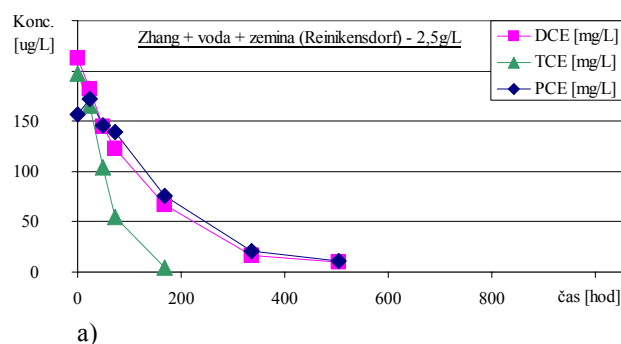
Tab. 10 „Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – koncentrace nanoFe<sup>0</sup> Zhang ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>Zhang_3,1g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	4 623	5	2	4 629
336	1 824	1	1	1 826
504	592	0	0	592
840	34	0	0	34
kinetika [1/hod]	6,376E-03	2,280E-02	3,405E-02	6,728E-03
<b>Zhang_2,4g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	4 226	931	1	5 158
504	793	0	0	793
840	56	0	0	56
kinetika [1/hod]	5,600E-03	5,761E-03	3,699E-02	6,101E-03
<b>Zhang_0,5g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	7 820	2	0	7 822
504	7 531	0	0	7 531
840	5 380	0	0	5 380
kinetika [1/hod]	2,113E-04	4,390E-02		5,721E-04

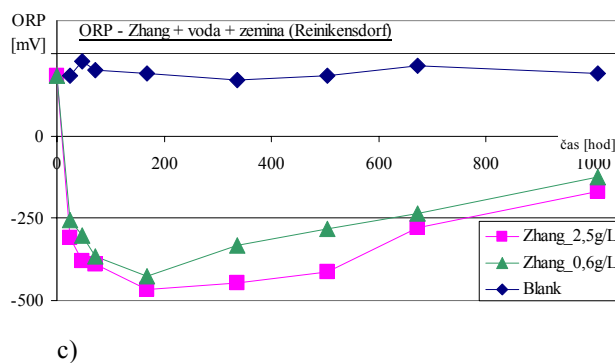
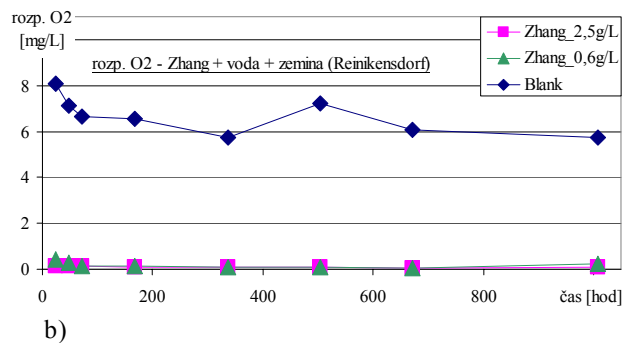
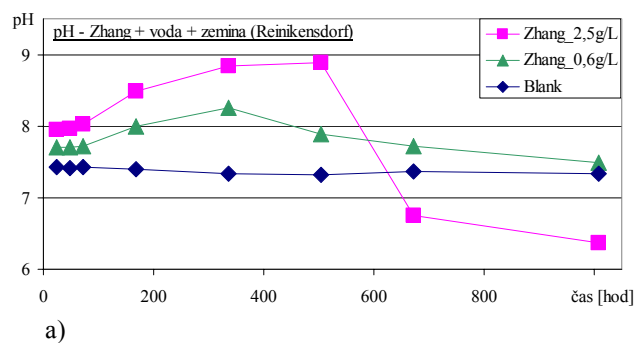
Tab. 11 „Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC); kinetika = hodnoty kinetických konstant 1. řádu pro rozklad dané složky CHC [1/hod].



Obr. 44 „Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – pokles koncentrace sumy CHC – Zhang nanoFe<sup>0</sup>.



Obr. 45 „Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – naměřené poklesy koncentrací jednotlivých složek CHC: a) koncentrace nanoFe<sup>0</sup> 2,5 g/L; b) koncentrace nanoFe<sup>0</sup> 0,6 g/L.



Obr. 46 „Zhang + voda + zemina (Reinikensdorf)“ – měření fyzikálně-chemických parametrů: a) pH; b) koncentrace rozpuštěného O<sub>2</sub>; c) ORP.

#### 4.1.2.2 Třepací test „Olomouc + voda“

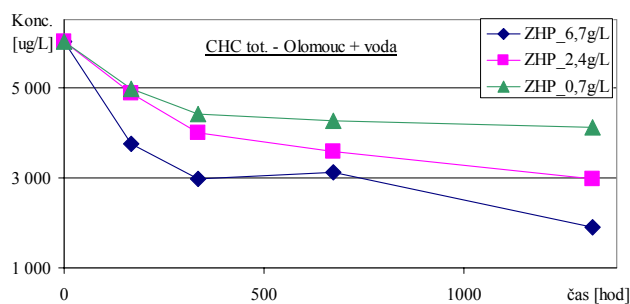
V tomto třepacím experimentu bylo testováno použití olomouckého nanoFe<sup>0</sup> typu ZHP s vodou kontaminovanou CHC. Do vzorků byly aplikovány tři koncentrace nanoFe<sup>0</sup> (viz Tab. 12), poté byly měřeny koncentrace CHC a fyzikálně-chemické parametry.

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
ZHP_6,7g/L	6673
ZHP_2,4g/L	2353
ZHP_0,7g/L	683

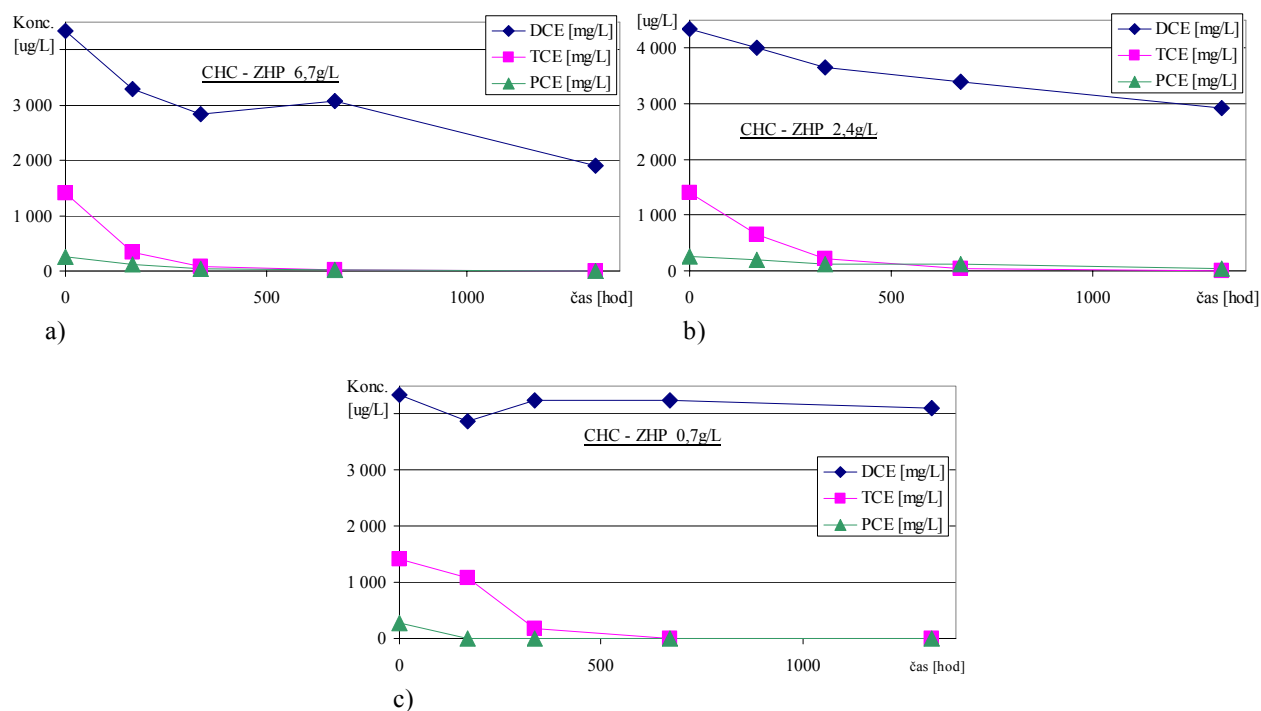
Tab. 12 „Olomouc + voda“ – koncentrace olomouckého nanoFe<sup>0</sup> ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>ZHP_6,7g/L</b>				
0	4 340	1 410	266	6 016
168	3 300	336	124	3 760
336	2 840	74	47	2 961
672	3 070	14	24	3 108
1320	1 900	0	1	1 901
kinetika [1/hod]	5,306E-04	6,798E-03	3,605E-03	7,238E-04
<b>ZHP_2,4g/L</b>				
0	4 340	1 410	266	6 016
168	4 000	659	202	4 861
336	3 650	220	119	3 989
672	3 400	49	123	3 572
1320	2 920	1	47	2 968
kinetika [1/hod]	2,866E-04	5,079E-03	1,223E-03	4,888E-04
<b>ZHP_0,7g/L</b>				
0	4 340	1 410	266	6 016
168	3 880	1 090	1	4 971
336	4 250	168	0	4 418
672	4 250	3	1	4 254
1320	4 110	1	1	4 112
kinetika [1/hod]	7,150E-06	9,648E-03	3,267E-02	2,374E-04

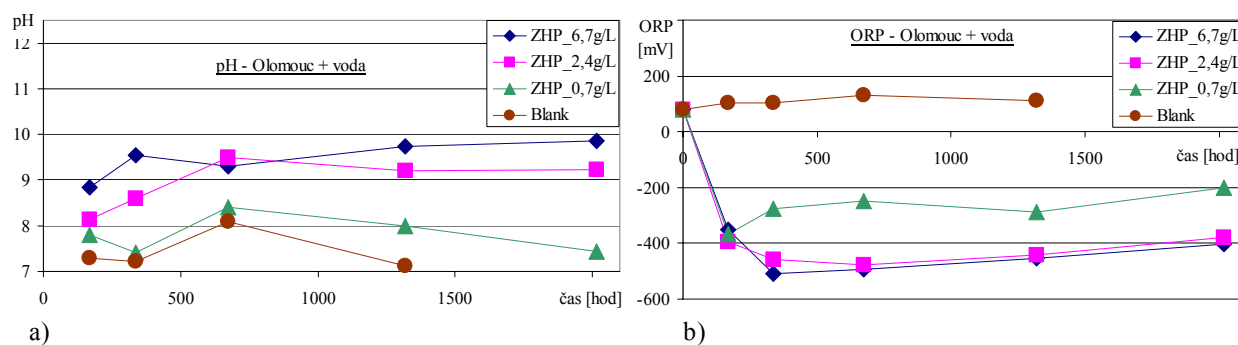
Tab. 13 „Olomouc + voda“ – změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC); kinetika = hodnoty kinetických konstant 1. řádu pro rozklad dané složky CHC [1/hod].



Obr. 47 „Olomouc + voda“ – pokles koncentrace sumy CHC – olomoucké nanoFe<sup>0</sup>.



Obr. 48 „Olomouc + voda“ – naměřené poklesy koncentrací jednotlivých složek CHC:  
a) koncentrace nanoFe<sup>0</sup> 6,7 g/L; b) koncentrace nanoFe<sup>0</sup> 2,4 g/L; c) koncentrace nanoFe<sup>0</sup> 0,7 g/L.



Obr. 49 „Olomouc + voda“ – měření fyzikálně-chemických parametrů: a) pH; b) ORP.

#### 4.1.3 Třepací testy – diskuse výsledků

Ve všech třepacích experimentech, kde proběhla aplikace nanoFe<sup>0</sup>, byl pozorován výrazný pokles koncentrací CHC. Všechna prezentovaná data jsou korigována na slepý vzorek bez nanoželeza tak, aby mohl být porovnáván pouze vliv nanočástic bez ostatních účinků, které se podílejí na poklesu koncentrací CHC (těkání, manipulace se vzorky, přirozená degradace).

##### 4.1.3.1 Fyzikálně-chemické parametry

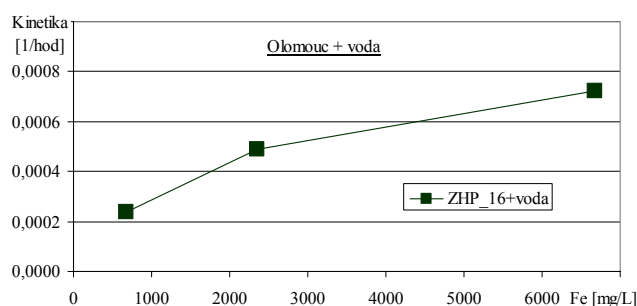
Hlavním měřeným parametrem, který velmi dobře vystihuje chování nanoželeza a jeho vliv na okolí je oxidačně-redukční potenciál (ORP). Po aplikaci nanoFe<sup>0</sup> byl u všech vzorků naměřen pokles ORP. Velikost tohoto poklesu odpovídá reaktivnosti použitého materiálu (čím reaktivnější použité nanoželezo bylo, tím větší pokles ORP byl naměřen). Postupem času dochází k pasivaci povrchu nanočástic vlivem reakcí ať již s kontaminací nebo okolím, což má opět za následek růst ORP. Při úplném vyčerpání redukčního potenciálu nanoželeza lze předpokládat, že při kontaktu se vzduchem ORP vzroste až na úroveň původní hodnoty.

Po nadávkování nanoželeza do vzorků byl během krátké doby zaznamenán výrazný pokles koncentrací rozpuštěného kyslíku. Prakticky lze říci, že všechen rozpuštěný kyslík ve vodě je okamžitě redukován podle reakce (7). Z počátečních koncentrací 5–8 mg/L klesl na 1 % této hodnoty a byl dále stabilně na této hodnotě. I pro nejmenší aplikované koncentrace nanoželeza byl tento pokles podobný. Lze si tedy dovodit, že tyto naměřené zbytkové hodnoty jsou pravděpodobně způsobeny spíše manipulací se vzorky na vzduchu, čemuž se lze bez nákladného vybavení zamezujícího jeho přístupu při měření jen těžko vyhnout. Tento fakt může dobře posloužit k základnímu ověření aktivity nanočástic. Pokud by po aplikaci nanočástic došlo k růstu koncentrací rozpuštěného kyslíku, je redukční potenciál nanoželeza pravděpodobně vyčerpán a pro další redukci kontaminace je nutno nadávkovat nové.

Posledním parametrem, který byl při pokusech monitorován bylo pH. Pro popis jeho chování je nutno použít složitější model než v případě ORP a koncentrace rozp. O<sub>2</sub>. V systému voda+nanoželezo lze pozorovat růst pH v důsledku redukce vody na vodík a ionty OH<sup>-</sup> v závislosti na koncentraci nanoFe<sup>0</sup>. V systému, který navíc obsahuje zeminu (viz třepací test „Voda+zemina+Zhang“), lze v počátku po aplikaci pozorovat růst pH stejně jako ve vodném systému, který je následován poklesem až do mírně kyselé oblasti. Toto je pravděpodobně způsobeno reakcí se zeminou.

#### 4.1.3.2 Porovnání vlastností testovaných typů nanočástic

Pro malé koncentrace  $\text{nanoFe}^0$  roste rychlost rozkladu CHC takřka lineárně s rostoucí koncentrací nanoželeza. Velikost oblasti lineárního růstu závisí na typu použitých nanočástic, obecně lze říci, že toto platí pro koncentrace do cca 3 g/L. Od určité koncentrace  $\text{nanoFe}^0$  lze pozorovat zpomalování růstu rychlosti reakce až do oblasti nasycení, kde již další zvyšování koncentrace nanoželeza nevede k žádnému podstatnému zvýšení reakční rychlosti. Tento jev byl pozorován ve větší či menší míře pro sumu CHC u všech experimentů. Kompletní porovnání kinetik měřených poklesů koncentrací je prezentováno v příloze. Konkrétní příklad závislosti rychlosti redukce sumy CHC na koncentraci  $\text{nanoFe}^0$  je prezentován na Obr. 50.



Obr. 50 Závislost kinetické konstanty redukce sumy CHC na koncentraci  $\text{nanoFe}^0$ .

#### 4.1.3.3 Pozorované trendy při aplikaci $\text{nanoFe}^0$

Japonské nanoželezo TODA a olomoucké ZHP\_16 mění velmi málo rychlost reakce s rostoucí koncentrací oproti nanočásticím Zhang, u kterých lze pozorovat výrazné změny reakčních rychlostí. V porovnání s ostatními dvěmi testovanými druhy nanočástic dosahuje olomoucké nanoželezo výrazně nižších reakčních rychlostí. Zajímavá je vyšší účinnost „Zhanga“ na rozklad DCE v případě jeho smíchání i se zeminou. To může být pravděpodobně způsobeno tím, že dojde v menší míře k jeho agregaci a jeho reakční vlastnosti jsou zachovány po dostatečně dlouhou dobu.

Nejrychlejší rozklad pomocí  $\text{nanoFe}^0$  byl pozorován u PCE, což způsobilo špatné podchycení kinetiky rozkladu pro nanočástice Zhang a TODA. Nejobtížněji je rozkládán DCE, jeho průměrná kinetická konstanta je cca o řád větší než u TCE a PCE. Pro malé koncentrace olomouckých nanočástic je jejich chování velmi podobné ostatním, kde PCE a TCE – dobře odbouratelné složky rychle mizí ze systému, rozklad DCE je pak velmi pomalý. Toto by mohlo pravděpodobně způsobit jeho dočasnou akumulaci v podzemní vodě.

Na základě povzbudivých výsledků třepacích testů se jeví použití nanoželeza pro redukci CHC in-situ jako velmi vhodné. Jeho dobrá účinnost a nezávadné vlastnosti ve vztahu k životnímu prostředí z něj dělají velmi nadějnou technologii.

#### **4.2 Měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich povrchového náboje**

Cílem tohoto měření bylo určit velikostní distribuci a povrchový náboj železných nanočástic používaných při testech migrace v rámci této práce. Tyto parametry byly měřeny pro několik koncentrací tak, aby mohla být stanovena jejich závislost na koncentraci nanoFe<sup>0</sup> ve vodné suspenzi. Pro obě tato měření byl použit přístroj Zetasizer Nano ZS firmy Malvern UK – model ZEN3601. Měřicí metody jsou popsány v teoretické části práce (kapitola 2.6).

Byly změřeny vzorky komerčních typů železných nanočástic od výrobců Toda Corporation (typ: RNIP-10E) a NANO IRON s.r.o. (typ: 25S). Nanočástice Zhang nebyly v době měření dostupné. Oba měřené typy nanoFe<sup>0</sup> jsou stabilizovány pomocí organického stabilizátoru, který má snižovat jejich tendenci agregovat. U RNIP-10E je jako stabilizátoru použito polymaleinové kyseliny [36], v případě výrobku 25S od NANO IRON s.r.o. je použito surfaktantu TWEEN 60.

Při hodnocení výsledků měření velikostní distribuce je nutno brát v potaz fakt, že celý systém je statický bez proudění (suspenze je nadávkována do uzavřené měřicí cely). Na nanočástice tak nepůsobí vliv konvekčního proudění a nanoFe<sup>0</sup> může sedimentovat ve větší míře, než když migruje v proudu podzemní vody.

##### **4.2.1 Příprava vzorků**

Pro obě měření byly připraveny vodné vzorky s dispergovaným nanoFe<sup>0</sup>. Ze zásobního roztoku, ve kterém jsou nanoFe<sup>0</sup> dodávány, byla nanoželeza nadávkována do deionizované vody. Vzhledem k tomu, že koncentrace v zásobní suspenzi jsou na úrovni 200 g/L, bylo nutno provést několik ředění odebraného vzorku. Nejvyšší možná měřená koncentrace je dána maximálním možným zabarvením vzorku tak, aby byl zajištěn dostatečný průchod světla. Tato koncentrace byla experimentálně ověřena a pro použitý přístroj (Zetasizer Nano) je na úrovni 500 mg/L. Ředěním byly získány vzorky s výslednými koncentracemi Fe na úrovni 300, 100, 10 a 1 mg/L. Tyto koncentrace byly ještě dodatečně ověřeny měřením na ICP-OES. Nejvyšší měřená koncentrace 300 mg/L je již na úrovni koncentrací, kterých je dosahováno při aplikacích na lokalitách, kde jsou injektovány suspenze s koncentracemi 1<sup>l</sup> g/L, které jsou



v horninovém prostředí dále ředěny podzemní vodou. Před měřením na Zetasizeru Nano byly všechny vzorky po dobu 20 minut dispergovány v ultrazvuku.

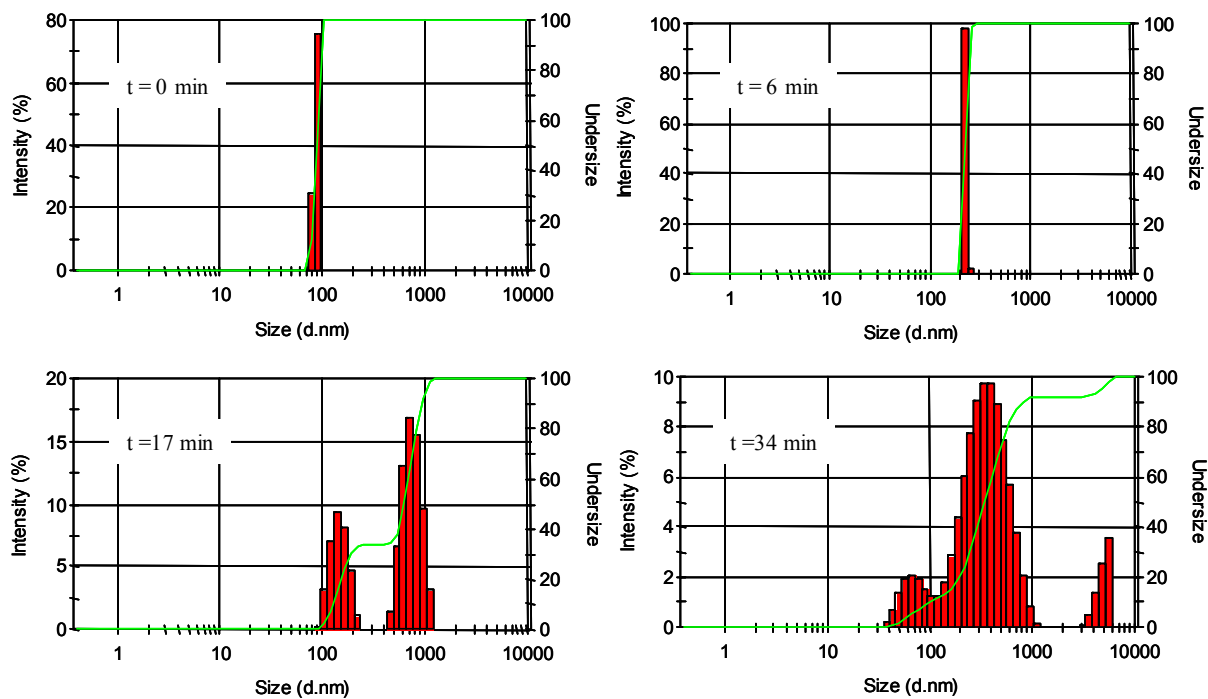
#### 4.2.2 Výsledky měření velikostní distribuce

Při interpretaci výsledků získaných pomocí měření dynamického rozptylu světla je nutno brát v úvahu možnosti použitého přístroje Zetasizeru Nano. Tento přístroj je primárně určen k měření Latexových částic, pomocí kterých je také kalibrován. Latexové částice se vyznačují velmi dobrou monodisperzitou, sférickým tvarem a malou tendencí k sedimentaci. Oproti tomu suspenze s dispergovaným nanoFe<sup>0</sup> je velmi polydisperzní, což je dáno vysokou reaktivitou železných nanočástic a jejich tendencí agregovat a vytvářet větší konglomeráty. S tendencí k agregaci dále souvisí i tvar výsledných konglomerátů, kdy je často pozorováno řetězení částic (např. viz [37]), což opět stěžuje interpretaci výsledků získaných pomocí DLS. Přesto všechno poskytuje měření na Zetasizeru Nano velmi jednoduchou metodu zjištění základní informací o rozložení velikostní distribuce železných nanočástic, popř. lze z jejího vývoje usuzovat na tendence částic k agregaci.

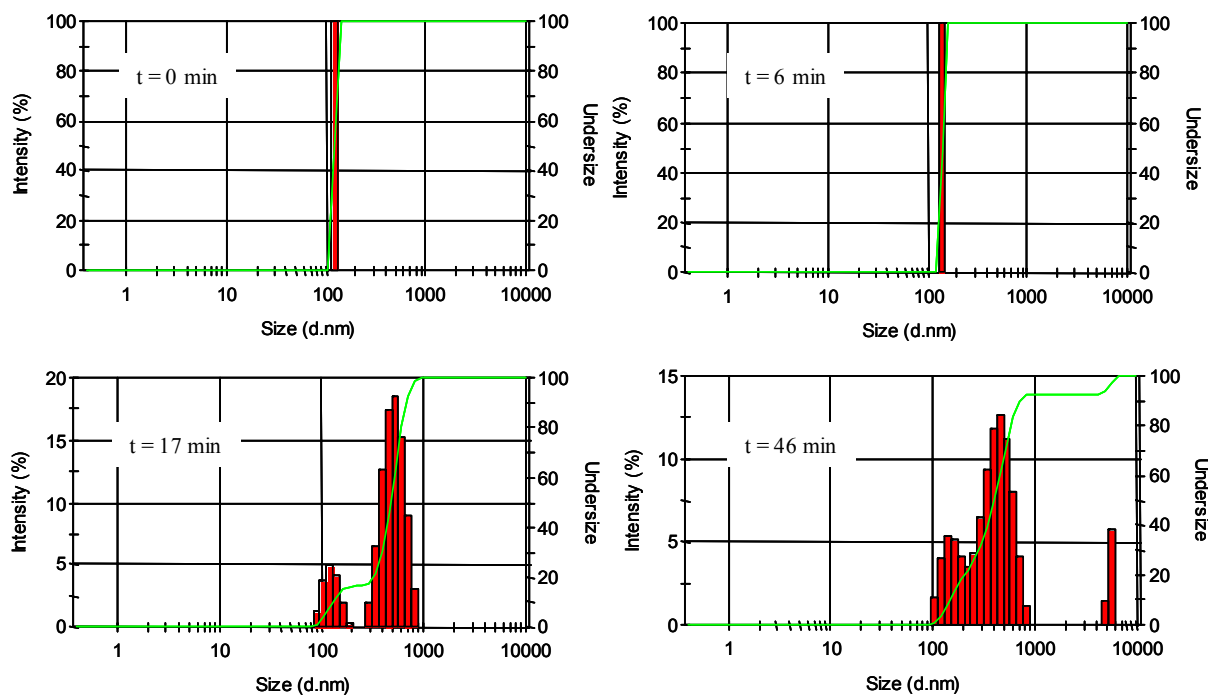
##### 4.2.2.1 RNIP-10E (Toda Corporation)

NanoFe <sup>0</sup>	Koncentrace [mg/L]	Zeta potenciál [mV]	Čas [min]	Frakce I. [nm]	Frakce II. [nm]	Frakce III. [nm]
Toda RNIP-10E	1	-19,9	0	88	-	-
			6	221	-	-
			17	149	750	-
			34	71	385	4940
	10	-43,5	0	122	-	-
			6	142	-	-
			17	127	521	-
			46	161	444	5405
	100	-31,3	0	519	-	-
			6	704	-	-
			29	158	877	5356
			46	719	-	-
	300	-50,4	0	492	-	-
			6	793	-	-
			17	145	1142	-
			46	481	5321	-

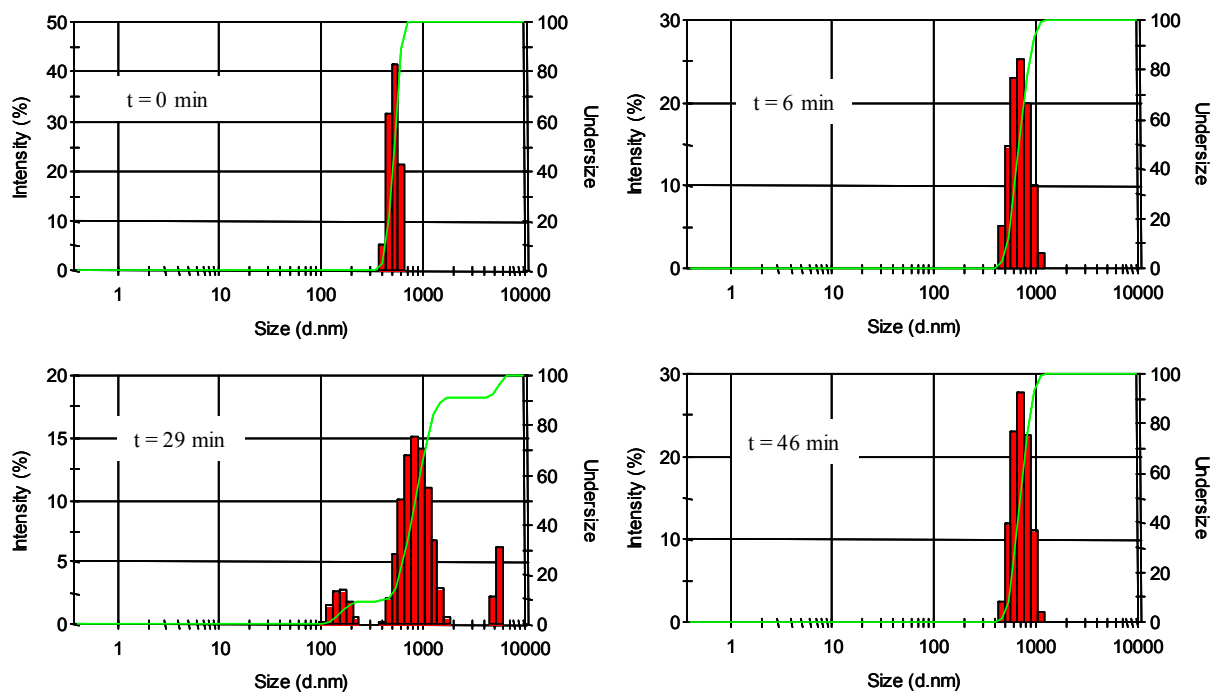
Tab. 14 RNIP-10E: změřená velikostní distribuce částic a povrchový náboj.



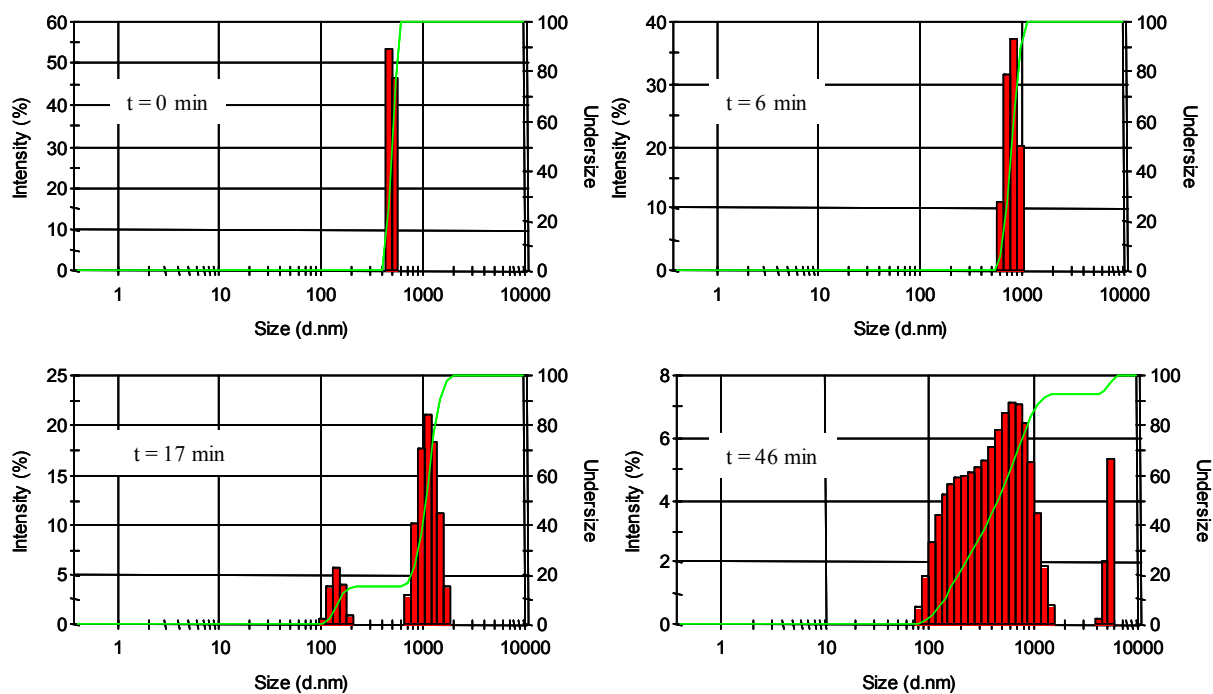
Obr. 51 RNIP-10E (1 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.



Obr. 52 RNIP-10E (10 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.



Obr. 53 RNIP-10E (100 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.

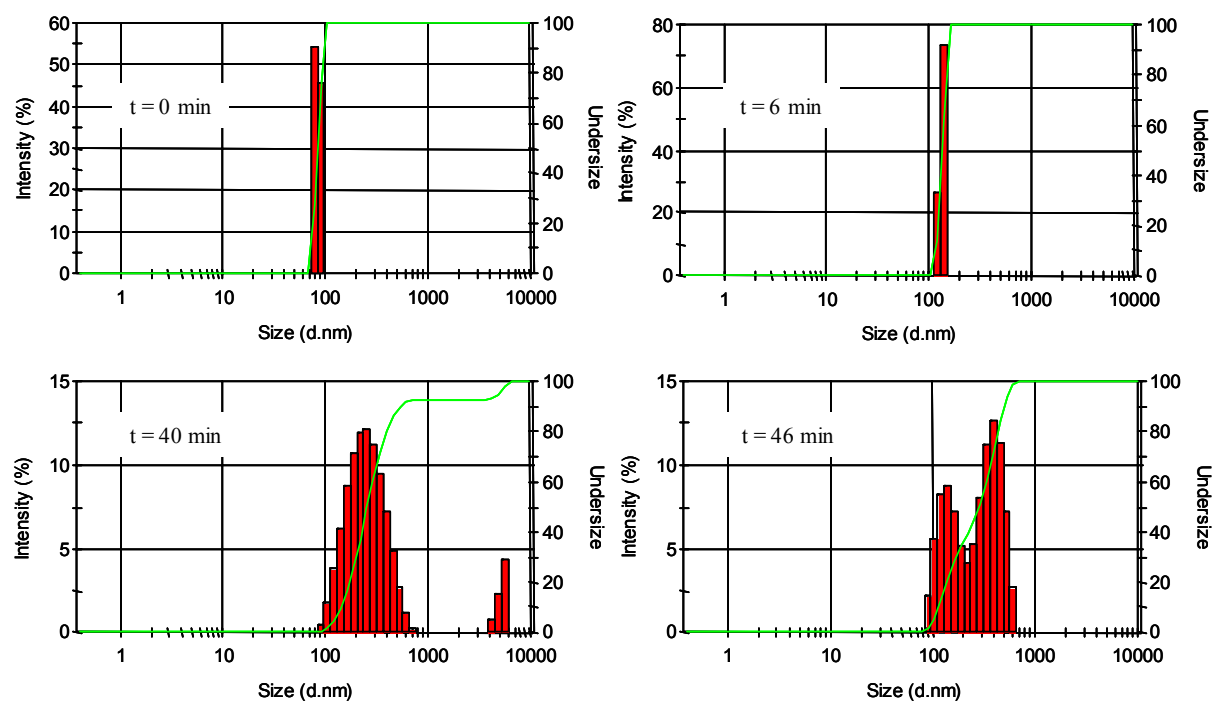


Obr. 54 RNIP-10E (300 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.

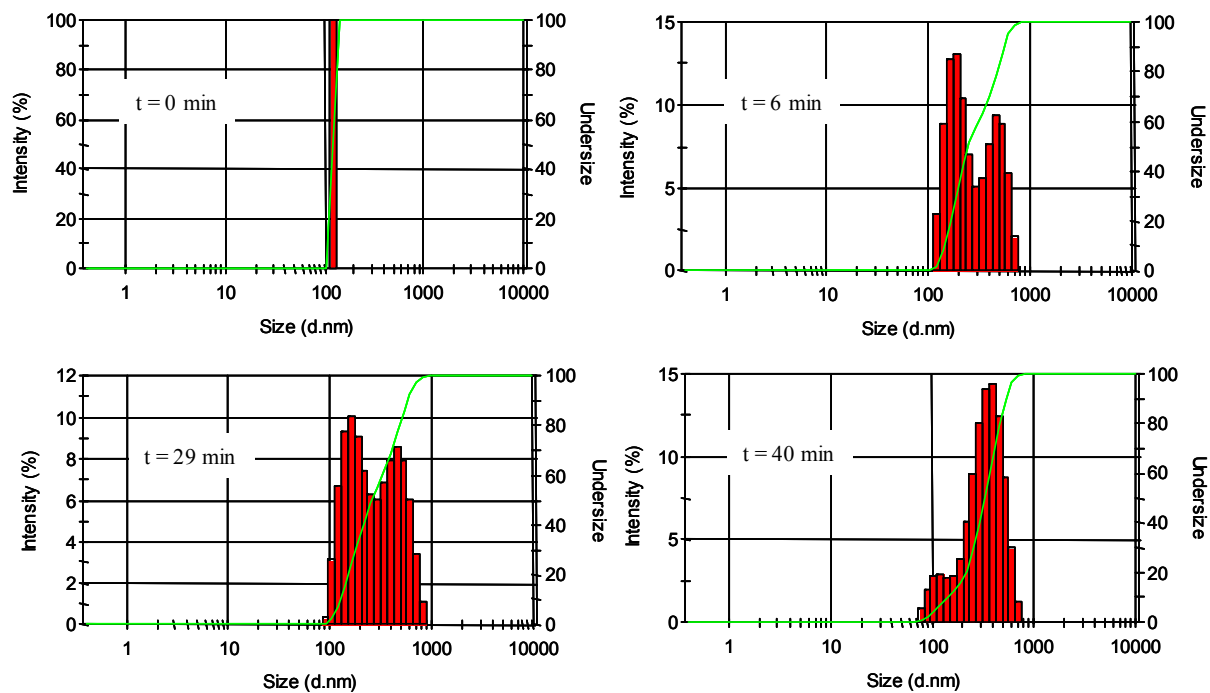
#### 4.2.2.2 25S (NANO IRON s.r.o.)

NanoFe <sup>0</sup>	Koncentrace [mg/L]	Zeta potenciál [mV]	Čas [min]	Frakce I. [nm]	Frakce II. [nm]	Frakce III. [nm]
NANO IRON 25S	5	-22,2	0	85	-	-
			6	137	-	-
			40	267	5200	-
			46	148	386	-
	10	6,25	0	122	-	-
			6	195	461	-
			29	187	469	-
			46	114	363	-
	100	9,5	0	106	-	-
			14	88	1028	-
			31	108	998	-
			42	121	906	-
	300	7,9	0	495	-	-
			6	94	1090	-
			23	123	1016	5383
			46	111	507	-

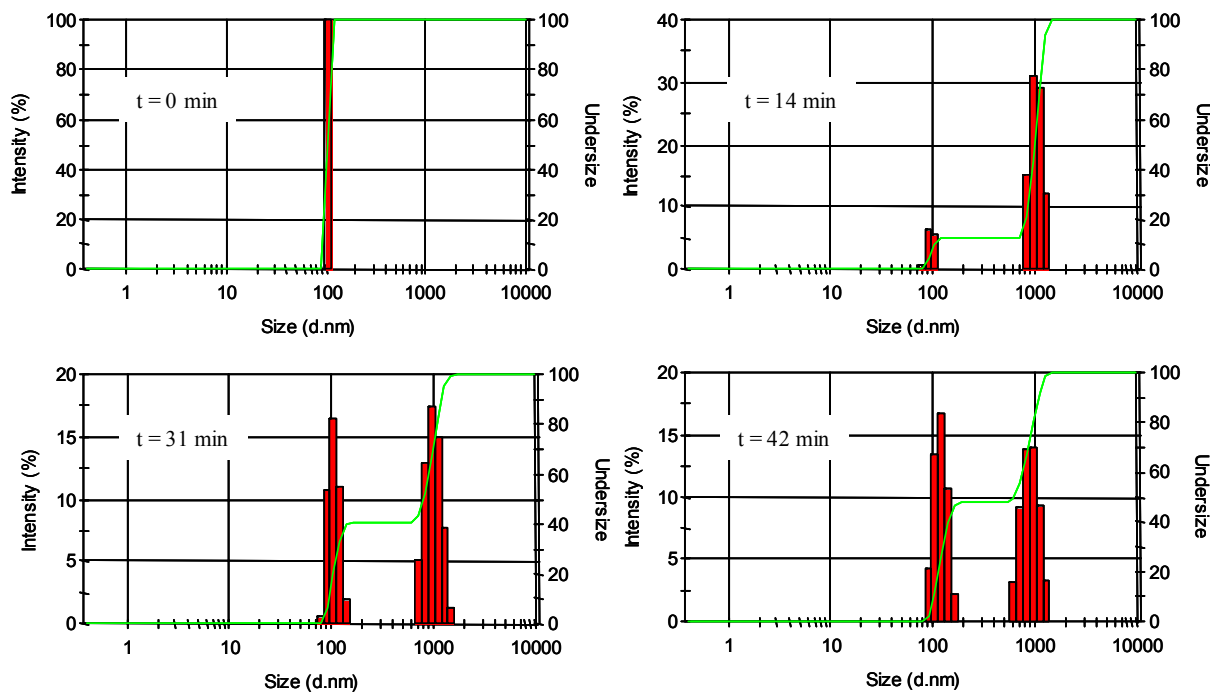
Tab. 15 25S: změřená velikostní distribuce částic a povrchový náboj.



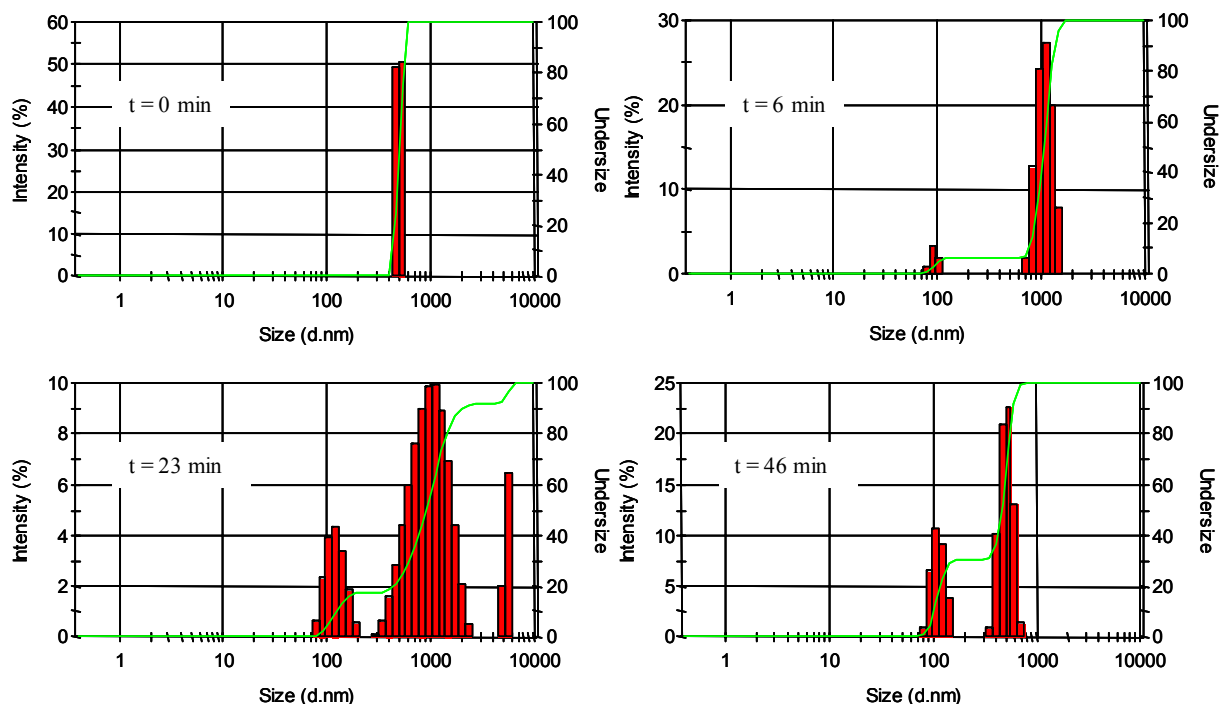
Obr. 55 25S (5 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.



Obr. 56 25S (10 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.



Obr. 57 25S (100 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.



Obr. 58 25S (300 mg/L): vývoj velikostní distribuce částic v čase.

#### 4.2.3 Diskuze výsledků měření velikostní distribuce nanoFe<sup>0</sup>

Pro oba testované typy nanoželeza byly stejným způsobem připraveny čtyři různě koncentrované suspenze, které byly před měřením dispergovány po dobu 20 minut v ultrazvukové lázni. U obou měřených typů nanoželeza byla potvrzena velikost v řádech 100<sup>1</sup> nm. Dále také byla měřením prokázána předpokládaná závislost velikostní distribuce částic na jejich koncentraci v suspenzi.

Olomoucké nanoželezo 25S dosahovalo jiných výsledků než japonské RNIP-10E a to jak z pohledu velikostní distribuce částic, tak jejich stability v čase. Ve vzorcích, které byly změřeny ihned po vyndání z ultrazvukové lázně, byla vždy detekována pouze jedna frakce velikostní distribuce nanočástic. Pro nanoželezo 25S byla tato frakce pro první tři připravené koncentrace (5, 10, 100 mg/L) na úrovni 100 nm, čtvrtá nejvyšší koncentrace (300 mg/L) měla tuto první frakci již 500 nm. Japonské nanoželezo RNIP-10E mělo velikost této frakce na úrovni 100 nm pouze pro první dvě měřené koncentrace (1, 10 mg/L), pro zbylé dvě koncentrace (100, 300 mg/L) již byla tato frakce na úrovni 500 nm. U všech vzorků pak bylo možno pozorovat agregaci částic a postupem času bylo možno detekovat větší částice, které sedimentovaly na dno měřicí cely. Sedimentací velkých částic lze také vysvětlit klesající velikost intenzity odraženého světla – viz grafy na Obr. 51–Obr. 58. Částečně lepších výsledků dosahovalo nanoželezo 25S, u kterého bylo možno během experimentu pozorovat převážně dvě frakce, přičemž třetí frakce se objevuje vyjimečně.

Obecně lze říci, že provedená měření ukazují na existenci tří základních frakcí v zasáknuté suspenzi, kdy z jemnější výchozí frakce postupnou agregací vznikají frakce hrubší. První frakce je tvořena nejmenšími částicemi na úrovni 100 nm, druhá frakce již dosahuje cca 500 nm, třetí největší frakce je tvořena velkými agregáty na úrovni  $1^1 \mu\text{m}$ . Lze předpokládat velmi dobrou migraci první nejmenší frakce a částečně horší migraci druhé frakce (podle hydrogeologických poměrů na lokalitě). U třetí největší frakce bude migrace s ohledem na její velikost probíhat velmi omezeně a spíše bude díky těmto největším částicím docházet k ucpávání pórů horniny a postupnému omezování migrace menších částic.

### 4.3 Kolonové testy

Všechny provedené kolonové testy se dají shrnout do tří etap:

První etapa testů byla zaměřena na samotné ověření migrace železných nanočástic horninovým prostředím. Pro tyto testy bylo použito reálné zeminy získané při vrtných pracích (jádra vrtů) na lokalitě Kuřivody. Konfigurace kolon byla vertikální s promýváním ve směru gravitace. Zároveň byly testovány dva způsoby aplikace  $\text{nanoFe}^0$ : i) jednorázová aplikace koncentrované suspenze a ii) kontinuální dávkování pomocí čerpadla. Výsledky těchto testů byly poměrně negativní. Byla zjištěna migrace  $\text{nanoFe}^0$  maximálně v  $1^1 \text{cm}$  a to převážně vytvořenými preferenčními cestami (puklinami). Většina aplikovaného  $\text{nanoFe}^0$  sedimentovala ve formě větších agregátů z volné hladiny na povrch kolon, který následně ucpávala a tím znemožňovala další migraci. Použitá zemina s malou propustností a vysokým podílem jílovitých složek se ukázala jako nevhodná, v koloně docházelo při jejím použití k vytvoření významných heterogenit (puklin), které prakticky znemožňovaly alespoň přijatelnou opakovatelnost testů.

V druhé etapě kolonových testů bylo zachováno předchozí upřádkání kolon, byl však změněn směr promývání kolon a to proti gravitaci. Tím bylo zamezeno ucpávání povrchu kolon většími agregáty, které tak mohly sedimentovat na dno kolony, kde již nepředstavovaly překážku v další migraci. Tato změna přiblížila testy praktické aplikaci  $\text{nanoFe}^0$ , kdy je na lokalitě vodná suspenze železných nanočástic aplikována do vrtů a tvořící se větší agregáty tak mohou sedimentovat na dno vrtu.  $\text{NanoFe}^0$  bylo dávkováno ve vodné suspenzi pomocí čerpadla s výslednými koncentracemi na úrovni  $0,1^1 \text{g/L}$ . Další změnou bylo použití jednoho druhu křemičitého písku, čímž se zvýšila opakovatelnost testů. V této konfiguraci bylo testováno i použití reálných vzorků hornin a to s pozitivními výsledky migrace nanočástic.

Ve třetí etapě byla zachována ověřená konfigurace s vertikálním umístěním kolony promývané proti směru gravitace s kontinuálním dávkováním suspenze pomocí čerpadla. Malá změna oproti předchozím testům spočívala v použití menší kolony, čímž byly zmenšeny nároky na materiál. Další vylepšení spočívalo v dokumentování průběhu migrace nanočástic kolonou. Za tímto účelem bylo zkonstruováno speciální zařízení, které umožňuje automaticky pořizovat záznam migrace celým objemem kolony. Výsledná data jsou zpracována pokročilými metodami obrazové analýzy.

#### 4.3.1 Kolonový experiment 1

Tento kolonový test byl prvním experimentem, při kterém se podařilo úspěšně zasáknout suspenzi nanoželeza. Nanočástice byly aplikovány proti směru gravitace a úspěšně migrovaly celým objemem kolony až k jejímu výstupu. Jako materiál do kolony byl použit křemičitý písek, který byl vypráním ve vodě zbaven většiny jílovitých částic. Po usušení byl tento písek přeseť a hrubší frakce byla použita pro naplnění kolony. Zbylá jemnější frakce byla použita v dalších testech. Koeficient propustnosti této kolony nebyl měřen, avšak vzhledem k charakteristice použitého materiálu ho lze odhadnout na cca  $1^1 \times 10^{-3}$  m/s. Parametry kolonového experimentu jsou vypsány v Tab. 16.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$1^1 \times 10^{-3}$ *	0,34	1371	88,8	48,8	160	0,21	3

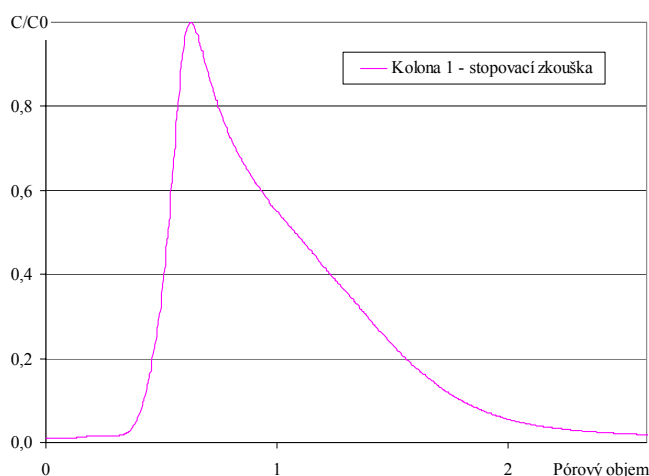
Tab. 16 Parametry kolonového experimentu 1; (\* odhad).

Pro kolonu byla provedena stopovací zkouška, při které byla do kolony pomocí injekční stříkačky aplikována jednorázová koncentrovaná dávka stopovače (roztok NaCl). Naměřený normalizovaný průběh výstupní vodivosti je uveden na Obr. 59, blokové schéma testu je zachyceno na Obr. 32c).

Do kolony byly pomocí dávkovacího čerpadla aplikovány celkem 3 L připravené suspenze s koncentrací nanočástic TODA 1 g/L. Po ukončení dávkování byla kolona překonfigurována na cyklus uzavřený a takto byla ponechána se zapnutým oběhovým čerpadlem po dobu 18 hodin. V průběhu celého experimentu byl na výstupu z kolony měřen ORP vody. Toto měření probíhalo stejným způsobem jako v případě měření vodivosti při



stopovací zkoušce. Změřený časový vývoj ORP vody na výstupu z kolony od počátku dávkování nanočástic je zachycen na Obr. 60.

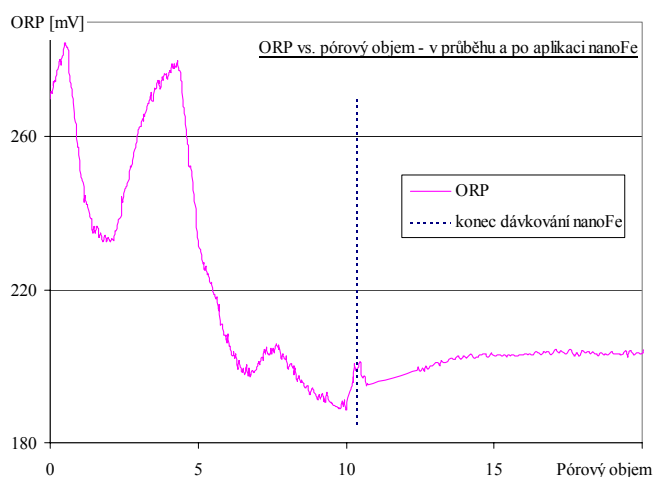


Obr. 59 Kolonový experiment 1 – stopovací zkouška.

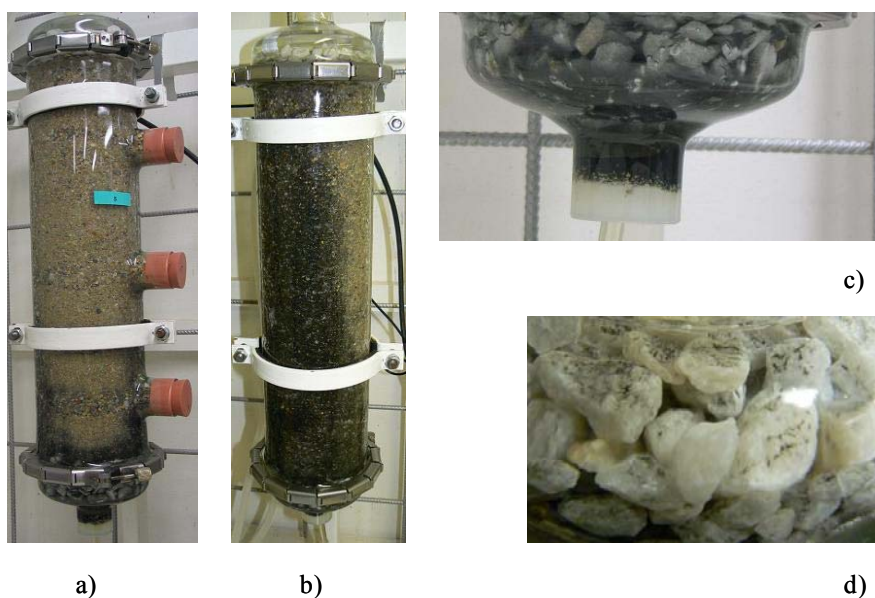
Kolona napuštěná vodou byla před začátkem experimentu ponechána několik dní odstavená. Voda uvnitř kolony tak byla izolována od působení vzduchu, čímž poklesl její ORP. Obě čerpadla byla spuštěna současně, jako první otekla z kolony voda s nízkým ORP, což trvalo 1 pórový objem kolony. Tyto podmínky tedy mohou vysvětlit první pokles v grafu na Obr. 60 a následný růst na původní hodnotu. Další pokles ORP je již způsoben redukčním potenciálem železných nanočástic. ORP po aplikování nanočástic klesl o cca 80 mV, přičemž byl zřejmý trend v dalším poklesu, který skončil se zastavením dávkování dalšího množství nanočástic (po 10 pórových objemech). Poté byla změněna konfigurace kolony na uzavřený cyklus, přičemž byla zachována stejná rychlost proudění (odpovídající průtoku 89 mL/min). Postupně bylo možno pozorovat ustálení ORP na hodnotě 200 mV (po cca 15 pórových objemech), přičemž po zbytek experimentu již byl ORP stabilní.

Vzhledem k velmi dobré propustnosti náplně kolony, která by v reálné situaci na lokalitě odpovídala prostředí dobře propustných štěrkopísků, bylo možno pozorovat relativně rychlé změny v rozložení nanočástic v koloně i pouhým okem (změnu černého zabarvení). Migrace nanočástic kolonou byla velmi rychlá. Zhruba po hodině od startu experimentu byla již voda na výstupu z kolony tmavě zabarvená, což bylo právě způsobené migrujícími nanočásticemi. Na Obr. 61 jsou fotografie dokumentující průběh experimentu. Na Obr. 61a) lze vypořovat heterogenitu prostředí způsobené různým rozvrstvením písku. Tímto způsobem tak byla vytvořena preferenční cesta, jež je dobře patrná na Obr. 61b) – většina nanočástic migrovala právě touto cestou. Při zasakování suspenze je největší koncentrace nanočástic ve vlnosu

právě v místě injektáže. Vzhledem k tomu, že agregace nanočástic roste úměrně s jejich koncentrací, docházelo tedy v tomto místě k většímu vzniku agregátů, které vlivem gravitace mohly volně sedimentovat na dno kolony. Toto je dokumentováno na Obr. 61c). Poslední fotografie (Obr. 61d)) znázorňuje svrchní část kolony po ukončení experimentu. Černé zabarvení na štěrku je způsobeno sedimentací nanočástic, které ve volné hladině nad povrchem kolony stihly vytvořit větší agregáty a mohly tak sedimentovat.



Obr. 60 Kolonový experiment 1: změřený průběh ORP vody na výstupu z kolony při a po aplikaci  $\text{nanoFe}^0$ .



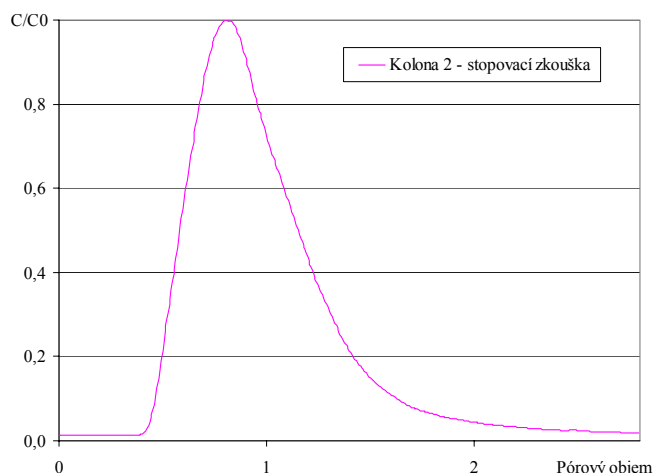
Obr. 61 Kolonový experiment 1: fotografie po aplikaci  $\text{nanoFe}^0$ ; a) nehomogenity způsobené rozvrstvením zeminy; b) migrace nanočástic celým objemem kolony; c) sedimentované agregáty nanoželeza u vstupu do kolony; d) vrchní část kolony - sedimentované nanočástice na svrchní štěrkové vrstvě.

#### 4.3.2 Kolonový experiment 2

V tomto testu byla jako náplň kolony použita jemnější frakce, která zbyla po přesetí zeminy z předchozího experimentu 1. Koeficient propustnosti tohoto materiálu bohužel nebyl změřen, kvalifikovaným odhadem byl na základě velikosti zrn zpětně stanoven Kvapilem na  $1^1 \times 10^{-5}$  m/s. Ostatní parametry experimentu jsou uvedeny v Tab. 17. Při stopovacím testu byl aplikován stopovač pomocí jednorázové koncentrované dávky. Graf stopovací zkoušky je uveden na Obr. 62.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$1^1 \times 10^{-5}$ *	0,52	2405	55,7	19,8	200	0,2	2,26

Tab. 17 Parametry kolonového experimentu 2; (\* odhad).



Obr. 62 Kolonový experiment 2: stopovací zkouška.

Do kolony bylo aplikováno pomocí dávkovacího čerpadla 2,3 litrů suspenze nanočástic. Po ukončení dávkování (čas  $t = 0$  až 200 min) byla konfigurace změněna na uzavřenou a takto byl systém ponechán v běhu po cca 3 dny. Na Obr. 63 jsou uvedeny fotografie dokumentující migraci nanočástic během této doby. Opět lze pozorovat preferenční cesty v horninovém prostředí kolony. Z rozložení nanočástic však lze usuzovat na to, že preferenční cesty jsou způsobeny převážně štěrkovým filtrem než nehomogenitami způsobenými rozvrstvením horniny. Na fotografiích lze dobře pozorovat obtékání větších kamenů, které jsou přítomny ve štěrkovém filtru. I po zastavení dávkovacího čerpadla bylo možno dále pozorovat migraci nanočástic horninovým prostředím. Část nanočástic byla imobilizována v důsledku agregace

popř. sorpčními procesy na horninu. NanoFe<sup>0</sup>, které zůstalo ve vzhledu však pokračovalo dál v migraci vlivem advekce.



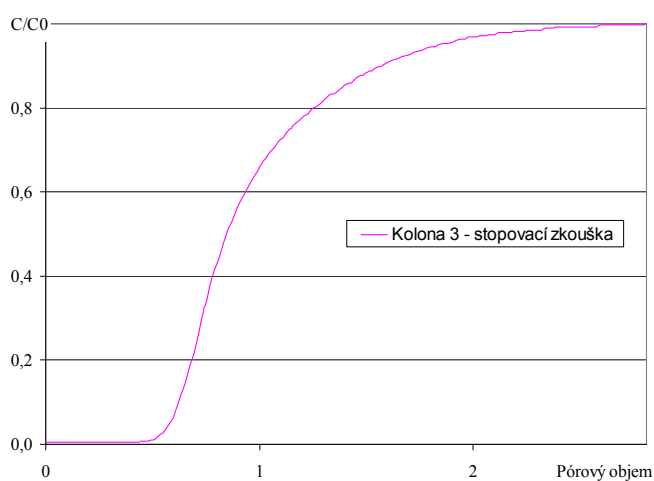
Obr. 63 Kolonový experiment 2: průběh zásaku nanoFe<sup>0</sup>.

### 4.3.3 Kolonový experiment 3

Jako náplň byla opět použita hrubší frakce písku s vysokou propustností stejně jako v experimentu 1. Konfigurace experimentu zůstala stejná jako v předchozích případech, pouze bylo navíc testováno měření koncentrace celkového Fe ve výstupní vodě v průběhu testu. Stopovač byl aplikován pomocí dávkovacího čerpadla, naměřená křivka průchodu stopovače je zachycena na Obr. 64.

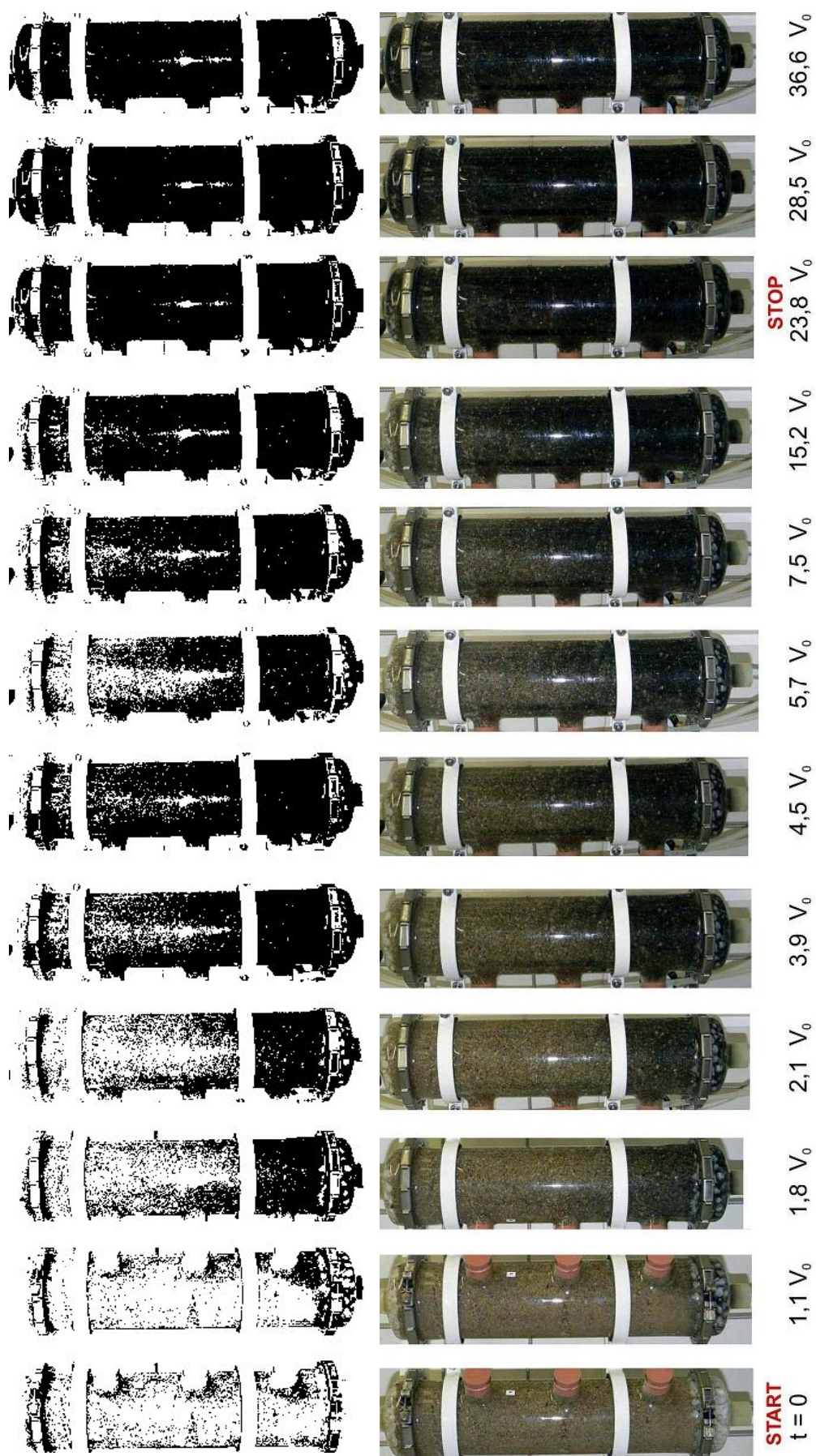
K <sub>f</sub> [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
1 <sup>1</sup> ×10 <sup>-3</sup> *	0,34	1263	150	81	200	0,17	5

Tab. 18 Parametry kolonového experimentu 3; (\* odhad).

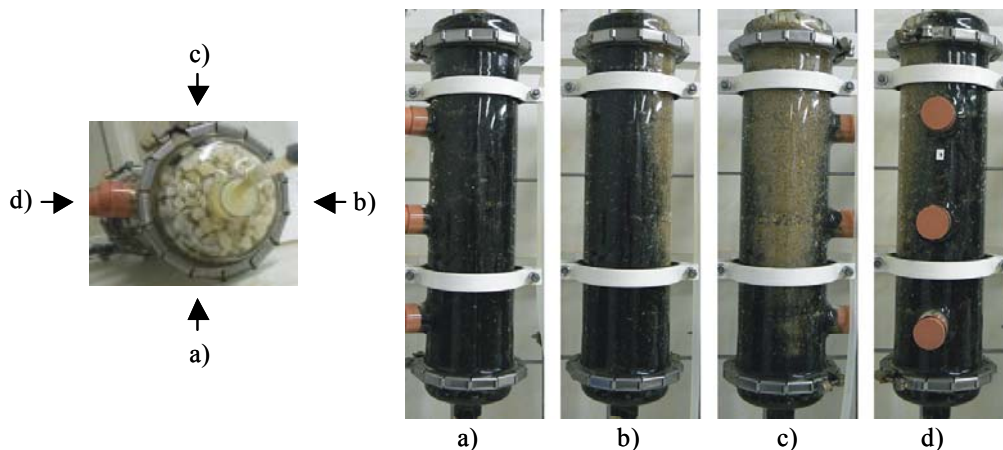


Obr. 64 Kolonový experiment 3: stopovací zkouška.





Obr. 65 Kolonový experiment 3: průběh zásaku nanoFe<sup>0</sup> (obrázek vlevo upraven prahováním).



Obr. 66 Kolonový experiment 3: ukončení zásaku nanoFe<sup>0</sup> – preferenční cesta v koloně.

Stejným způsobem jako v kolonovém experimentu 1 bylo do kolony aplikováno celkem 5 L suspenze nanočástic ze zásobníku, který byl po celou dobu míchán rotačním míchadlem. Vývoj migrace železných nanočástic horninovým prostředím je zachycen na Obr. 65. Po cca 24 pórových objemech (200 minutách) od začátku dávkování suspenze bylo vypnuto dávkovací čerpadlo a kolona byla ponechána dále v běhu (v „otevřené“ konfiguraci). Průtok oběhového čerpadla byl navýšen o průtok dávkovacího čerpadla tak, aby byla zachována stejná rychlost proudění. Stejně jako v předchozích experimentech došlo i zde ke vzniku nehomogenit v rozvrstvení horninového materiálu. Vzniklá preferenční cesta je velmi dobře patrná z fotografie celého objemu kolony na Obr. 66.

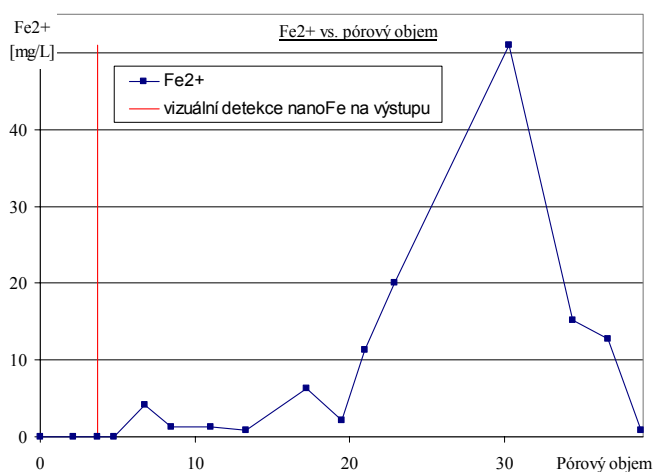
S ohledem na velmi dobrou propustnost použitého materiálu bylo možno pozorovat poměrně rychlou migraci nanoželeza. Již po 30 minutách od počátku dávkování bylo možno okem pozorovat mírné zabarvení výstupní vody způsobené zvýšenou koncentrací nanočástic. Tento stav je zachycen na Obr. 67.



Obr. 67 Kolonový experiment 3: voda z výstupu kolony s obsahem nanočástic (vzorek odebrán po 30 minutách (3,5 V<sub>0</sub>) trvání od počátku dávkování nanoFe<sup>0</sup>).

Během zásaku suspenze s nanoFe<sup>0</sup> byly ve výstupní vodě z kolony fotometricky měřeny koncentrace rozpuštěného Fe<sup>2+</sup>. Tímto měřením měla být potvrzena (popř. vyvrácena) domněnka, že koncentrace rozpuštěného Fe<sup>2+</sup> budou závislé na koncentraci nanoFe<sup>0</sup> migrujícího až na konec kolony a mohlo by tak být jednoduchou metodou rychle měřitelné. Odpadlo by tak náročnější měření celkového Fe, kdy je potřeba celý vzorek rozpustit a následně změřit na ICP-OES.

Změřený graf závislosti koncentrace rozpuštěného Fe<sup>2+</sup> ve vodě na výstupu z kolony je zachycen na Obr. 68. Z grafu je zřejmý rostoucí trend měřené veličiny s poměrně velkými výkyvy. Přestože po 3,5 pórových objemech (cca 30 minut) od spuštění dávkování bylo možno na výstupu vizuálně detekovat zabarvení vody způsobené přítomností nanoželeza, tak při měření vzorku byla koncentrace pro použitou měřicí metodu stále pod detekčním limitem. I další průběh měření ukázal, že nanoFe<sup>0</sup> není možno touto metodou detekovat. Toto měření bylo poznamenáno i nedostatky celého uspořádání. Hlavní problém způsobovaly malé bublinky vzduchu, které byly i přes veškerá opatření přítomny v hornině, popř. se do kolony dostávaly přes čerpadlovou soustavu (přes malé netěsnosti v místě napojování hadic). Sporadicky dochází k jejich uvolňování a při průchodu horninou narušují již usazené větší agregáty, které by se do vzhledu již přirozeně nedostaly, popř. uvolňují sorbované nanočástice z horniny.



Obr. 68 Kolonový experiment 3: koncentrace Fe<sup>2+</sup> ve vodě na výstupu z kolony.

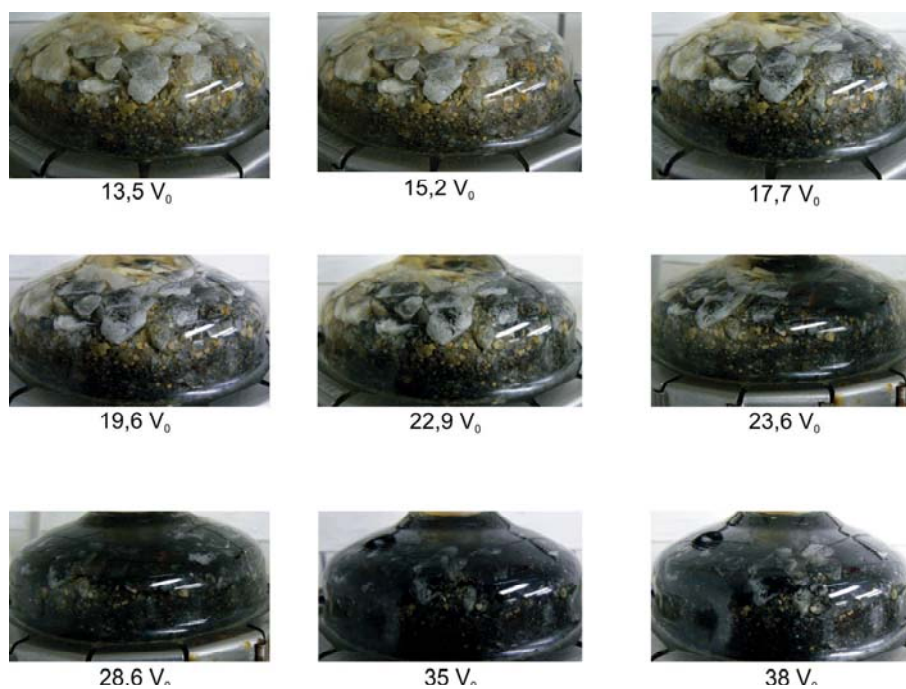
Další jev, který je možno při kolonovém experimentu pozorovat, je usazování agregátů v horní části kolony. Nanočástice migrují ve větší či menší míře celým objemem kolony. Část nanočástic, které jsou vlivem proudění vody dopraveny až na konec kolony, se dostává do místa volné hladiny, kde mohou ve větší míře agregovat. Tento jev je způsoben poklesem

rychlosti proudění a tím, že částice od sebe nejsou odděleny póry horniny. Pokud bychom například uvažovali průměrnou pórovitost horniny cca 30 %, tak v místě volné hladiny se sníží rychlost proudění zhruba 3krát. V případě tohoto experimentu byl ve svrchní části kolony nasypán štěrk z bílého křemene, který měl dvě funkce: i) měl zmenšit oblast s volnou hladinou a snížit tak pokles rychlosti proudění a za ii) na jeho povrchu mohly být dobře detekovány usazené tmavé agregáty. Časový vývoj usazených agregátů je dokumentován na sérii fotografií na Obr. 69.

Již od doby, kdy bylo možno vizuálně detekovat první nanočástice na výstupu z kolony, bylo možno pozorovat usazování větších agregátů, které vznikaly ve volné hladině. Z průběhu migrace nanočástic horninovým prostředím lze usuzovat, že použité nanoželezo mělo více frakcí, což je ve shodě se znalostmi, které jsou uváděny v literatuře [37]. První frakce je tvořena malými částicemi (jejich velikost můžeme však pouze odhadovat), které mohou dobře migrovat póry v hornině a jejich průchod je tedy velmi rychlý. Jedná se pravděpodobně o jednotlivé neagregované částice  $\text{nanoFe}^0$ , což bylo později potvrzeno také měřením na Zetasizeru Nano (viz kapitola 4.2). Druhá frakce obsahuje větší částice (konglomeráty malých částic vzniklé agregací), které díky své velikosti mají vyšší retardaci. Popř. lze hovořit ještě o třetí nejhrubší frakci, která již díky své velikosti v řádech  $1^1 \mu\text{m}$  prakticky nemigruje. Ve prospěch tohoto vysvětlení svědčí i pozorovaný průběh usazování agregátů. Po cca 30 minutách od startu dávkování suspenze byly na výstupu z kolony pozorovány první nanočástice (malé koncentrace, výstupní voda byla pouze minimálně zabarvená). Již od této doby však docházelo ve volné hladině k vytváření větších agregátů, které dále sedimentovaly (rostoucí množství sedimentovaných agregátů lze dobře pozorovat na Obr. 69 – mezi 13.–23. pórovým objemem). Stejný průběh byl pozorován do cca 3 hodin (cca 22 pórových objemů) od spuštění dávkování suspenze. Po tomto čase dorazila na konec kolony hrubší frakce s větší koncentrací nanočástic a následně bylo možno pozorovat masivní zabarvení výstupní vody z kolony a mohutné usazování agregátů.

Po ukončení dávkování suspenze bylo dále možno pozorovat migraci již zasáknutého nanoželeza. Dobře tento jev dokumentuje Obr. 70, kde lze pozorovat odplavování nanočástic. Navíc i po ukončení dávkování suspenze bylo možno na výstupu kolony pozorovat migrující nanočástice.





Obr. 69 Kolonový experiment 3: usazování agregátů na povrchu kolony.



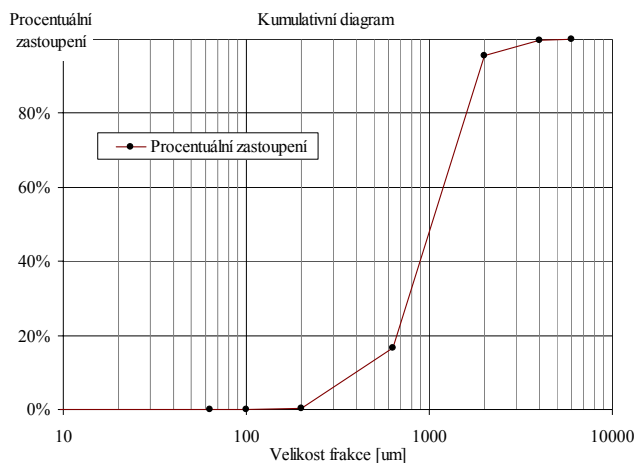
Obr. 70 Kolonový experiment 3: migrace nanočástic po ukončení dávkování suspenze: a) kolona; b) detail místa kde bylo možné pozorovat odplavování nanoFe<sup>0</sup> (mezi 293. – 308. minutou).

#### 4.3.4 Kolonový experiment 4

Náplň kolony v tomto testu byla tvořena křemičitým pískem o zrnitosti 0,5–2 mm zakoupeným v prodejně stavebnin. Výhodou tohoto materiálu je jeho snadná dostupnost, relativní čistota (malé zastoupení jílovitých složek) a stálé vlastnosti vzorků zakoupených v různém časovém období. V průběhu experimentů se osvědčil, a proto byl používán i v dalších testech. Za účelem ověření vlastností tohoto materiálu byla provedena síťová analýza, její výsledky jsou zachyceny v Tab. 19 a graficky na Obr. 71. Měřením byla potvrzena deklarovaná zrnitost písku, když cca 80 % zrn bylo v intervalu 0,6–2 mm.

Frakce [m/g]	[d/mm]	Procentuální zastoupení [%]	Procentuální zastoupení kumulativně [%]
0 mm	0	0,00	0,00
0 - 63 m	63	0,02	0,02
63 - 100 mm	100	0,04	0,06
100 - 200 mm	200	0,32	0,38
200 - 630 mm	630	16,37	16,76
630 mm - 2 mm	2000	78,74	95,90
2 - 4 mm	4000	4,28	99,78
>4 mm	6000	0,22	100,00

Tab. 19 Síťová analýza použitého písku.



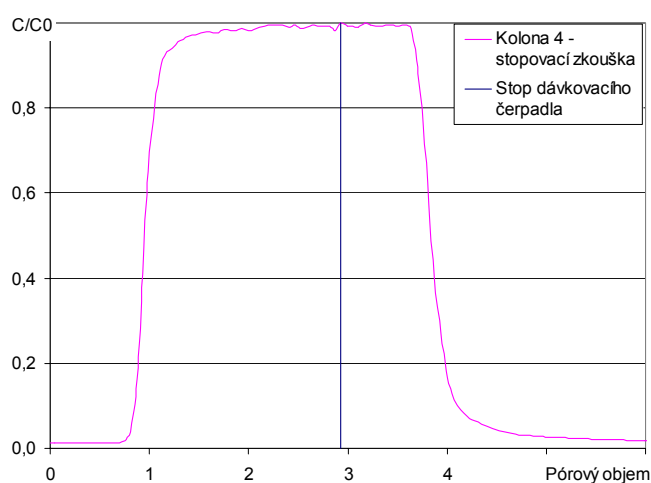
Obr. 71 Kumulativní graf výsledků síťové analýzy použitého písku.

Při experimentu byla zachována stejná konfigurace jako v předchozích testech. Po sestavení kolony a počátečním ustálení proudění (doba ustálení byla dána dobou, po kterou bylo možné pozorovat na výstupu z kolony zabarvenou vodu s odplavovanými jílovitými částicemi), bylo provedeno měření propustnosti kolony metodou proměnného hydrostatického

spádu (viz kapitola 2.5). Pro použitý písek byl naměřen koeficient filtrace  $K_f = 7,5 \times 10^{-4}$  m/s. Ostatní parametry kolonového testu jsou uvedeny v Tab. 20, graf stopovací zkoušky je zachycen na Obr. 72.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$7,5 \times 10^{-4}$	0,4	1660	150	69,4	126	0,17	3,1

Tab. 20 Parametry kolonového experimentu 4.

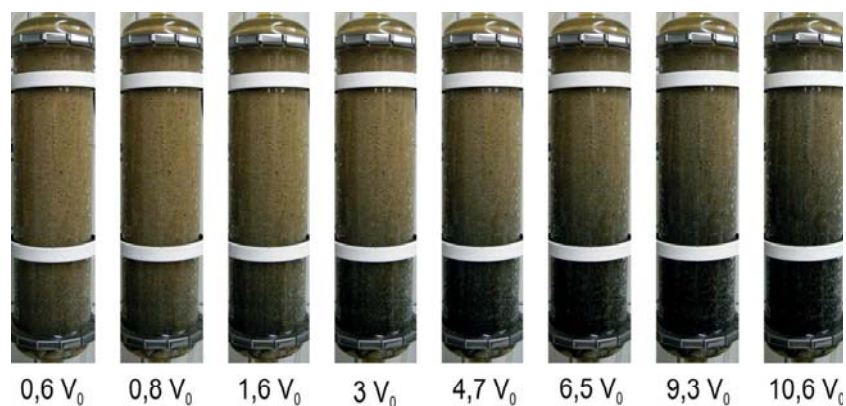


Obr. 72 Kolonový experiment 4: stopovací zkouška (kontinuální dávkování stopovacího roztoku NaCl čerpadlem).

Při testu migrace nanoFe<sup>0</sup> bylo použito stejné nastavení průtoků čerpadel jako při stopovací zkoušce. Z promíchávané nádoby byla pomocí dávkovacího čerpadla nastaveného na průtok 25 mL/min aplikována vodná suspenze s koncentrací nanočástic TODA 1 g/L do kolony promývané vodou (125 mL/min). Výsledná rychlost proudění kolonou je 69 m/den. Výsledná koncentrace nanočástic u vstupu do kolony je dána poměrem průtoků dávkovacího čerpadla a celkového průtoku a je pro koncentraci 1 g/L nanoFe<sup>0</sup> 0,17 g/L. Dávkování nanoželeza probíhalo do té doby, než bylo možno na konci kolony pozorovat migrující částice – 126 minut (cca 11 V<sub>0</sub>). Po této době byla obě čerpadla vypnuta. Průběh experimentu je dokumentován na Obr. 73 a Obr. 74.

Po zastavení obou čerpadel byla z kolony vypuštěna zbylá voda a zemina v koloně byla rozdělena na stejné vzorky s hmotností 350 g tak, aby mohl být vytvořen vertikální profil kolony. Po vysušení vzorků v peci a změření jejich „suché“ hmotnosti byla zjištěna vlhkost

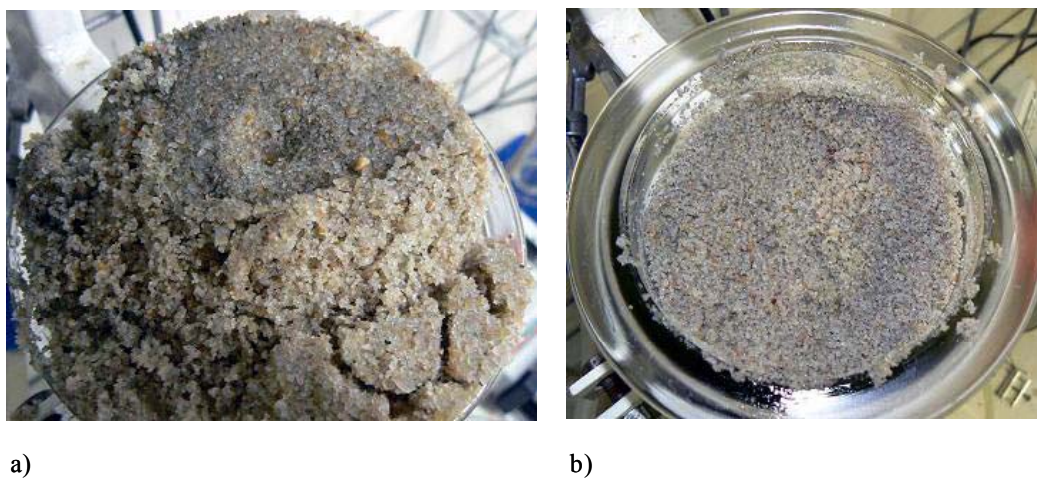
vzorků na úrovni cca 5 % hmotnostního podílu. V průběhu odebírání vzorků zeminy bylo ze vzorků dobře patrné, že nanoFe<sup>0</sup> migruje celým objemem zeminy (viz Obr. 75).



Obr. 73 Kolonový experiment 4: průběh zásaku nanoFe<sup>0</sup>.



Obr. 74 Kolonový experiment 4: kolona po ukončení dávkování.



Obr. 75 Kolonový experiment 4: dokumentace migrace železných nanočástic celým objemem horniny: a) kolona po odstranění svrchního skleněného víčka; b) vnitřek kolony po odebrání svrchních cca 5 cm horniny.



Celkem byla kolona rozdělena na 12 stejných částí (viz Obr. 76), ve kterých bylo provedeno měření koncentrace celkového železa. Při proměření slepého vzorku písku byla naměřena koncentrace celkového Fe pozadí 19 mg/kg, což je přibližně o řád méně než ve vzorku z kolony s minimální koncentrací. Z fotografie vzorků lze dobře vizuálně odvodit vzrůstající koncentrace nanoželeza směrem k místu vstupu nanoFe<sup>0</sup> tak, jak se šířil mrak nanoFe<sup>0</sup>.

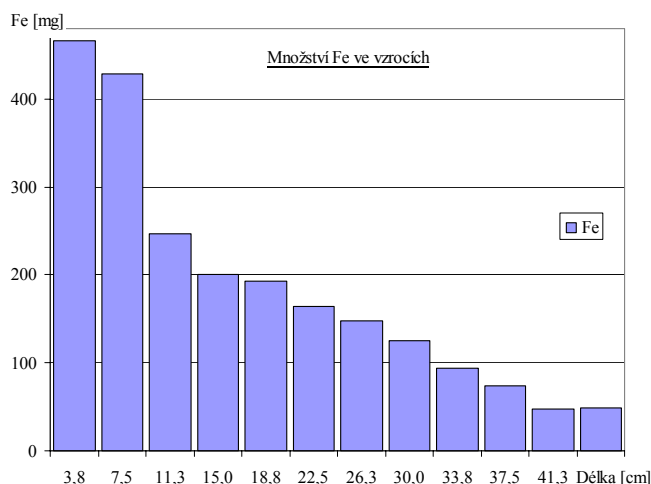


Obr. 76 Kolonový experiment 4: odebrané vzorky zeminy (vzorek vlevo – slepý vzorek s „čistým“ pískem).

Tímto postupem byly pro kolonový experiment 4 změřeny hodnoty množství celkového železa ve vzorcích (viz Tab. 21). Tyto hodnoty jsou graficky zobrazeny na Obr. 77. Koncentrace pozadí byla zjištěna pro malý vzorek zeminy (100 g), v Tab. 21 je však tato hodnota vztažena pro celkovou hmotnost kolony tak, aby mohl být vyjádřen procentuální podíl pozadí v celkové sumě Fe.

Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentuální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	4200	0,019	80	3,6
1	45,0	350	0,139	49	2,2
2	41,3	350	0,137	48	2,2
3	37,5	350	0,211	74	3,3
4	33,8	350	0,268	94	4,2
5	30,0	350	0,357	125	5,6
6	26,3	350	0,421	147	6,6
7	22,5	350	0,469	164	7,3
8	18,8	350	0,551	193	8,6
9	15,0	350	0,574	201	9,0
10	11,3	350	0,704	246	11,0
11	7,5	350	1,224	428	19,2
12	3,8	350	1,331	466	20,8
Suma	>>>>	4200	>>>>	2235	100

Tab. 21 Kolonový experiment 4: množství celkového Fe ve vzorcích.

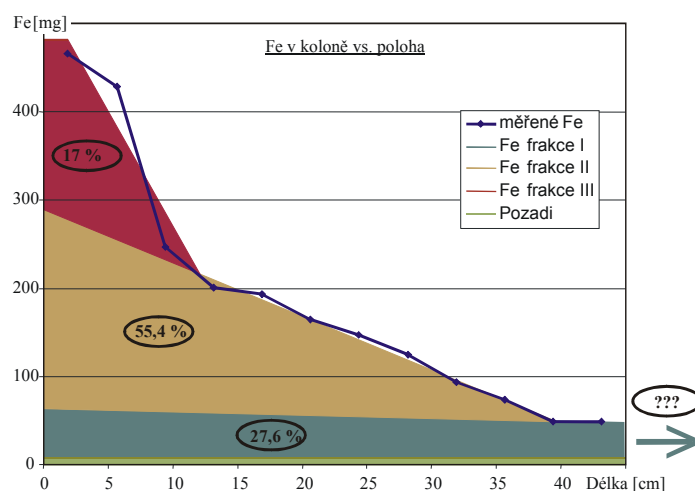


Obr. 77 Kolonový experiment 4: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích (koncentrace celkového Fe pozadí 0,019 mg/g – v každém vzorku cca 7 mg Fe).

Z naměřených koncentrací je patrné, že 40 % injektovaného nanoželeza je obsaženo v prvních 2 vzorcích (cca 7,5 cm od vstupu do kolony). V dalších 9 vzorcích lze pozorovat takřka lineární pokles měřeného množství. Na posledním vzorku lze pozorovat mírný nárůst množství nanoFe<sup>0</sup>. Tento nárůst lze přisoudit sedimentaci agregátů vznikajících ve volné hladině nad svrchní částí kolony, popř. toto může být způsobeno metodou odběru vzorků, kdy po ukončení testu byla z kolony voda vypuštěna (rozptýlené nanoželezo ve volné hladině se tímto způsobem mohlo zachytit ve svrchní části – posledním vzorku).

Naměřené koncentrace Fe ve vzorcích potvrzují domněnku, že migrující nanoFe<sup>0</sup> má několik frakcí. Skutečný počet všech frakcí zastoupených v suspenzi bude jistě velký. Prakticky by každému kroku, při kterém dojde ke zvětšení migrující částice v důsledku agregace s jinou nanočásticí (popř. agregátem), měla podle různé výsledné velikosti odpovídat příslušná frakce. Aby však bylo možno problém snáze uchopit, stačí pro naši potřebu vyslovit předpoklad existence několika frakcí (2–4). V případě kolonového experimentu 4 byly interpolací z naměřených dat určeny 3 frakce migrujícího nanoFe<sup>0</sup>, jejich podíl v celkové sumě je zachycen na Obr. 78.

Identifikované 3 frakce použitého nanoželeza jsou: frakce I (cca 28 %) – dobře migrující malé částice, pravděpodobně samotné nanočástice; frakce II (cca 55 %) – konglomeráty malých částic (frakce I) vzniklých agregací s výslednou velikostí do 500 nm (díky větší velikosti má horší migrační vlastnosti – větší retardaci); frakce III (cca 17 %) s velikostí v řádu 1<sup>1</sup> μm s velmi omezenými migračními schopnostmi. Podíl přirozené koncentrace Fe pozadí je na úrovni cca 4 % identifikovaného Fe a byl při určování zastoupení jednotlivých frakcí zanedbán.



Obr. 78 Kolonový experiment 4: určení podílu frakcí nanoFe<sup>0</sup> (procentuální podíl je určen pouze k Fe identifikovanému v koloně).

Při experimentu bylo injektováno celkem 3,1 g nanoFe<sup>0</sup>, přičemž z tohoto množství bylo cca 2,2 g identifikováno po ukončení experimentu v koloně. Bohužel přesnou bilanci nanoFe<sup>0</sup> nelze určit, protože nebyly v průběhu testu měřeny koncentrace ve výstupní vodě z kolony.

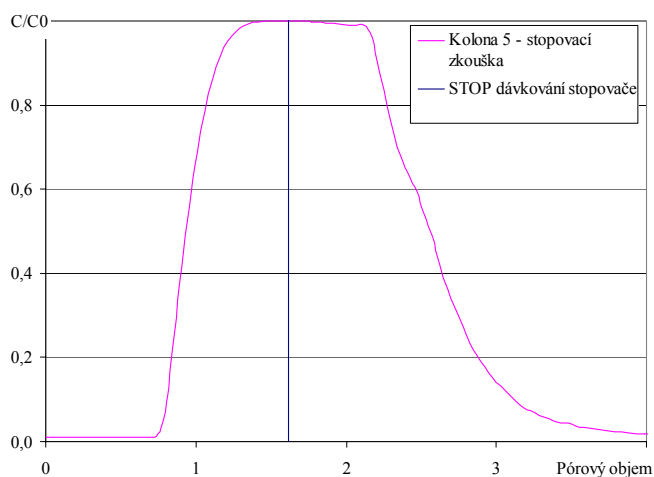
#### 4.3.5 Kolonový experiment 5

Uspořádání tohoto testu bylo shodné s předchozím experimentem (konkrétní parametry viz Tab. 22). Jako náplň kolony opět posloužil křemičitý písek (ve spodní části doplněný šterkovým filtrem), kterým byla kolona naplněna do výšky 40 cm. Vypočtená rychlost proudění při nastaveném celkovém průtoku 160 mL/min a změřené pórovitosti 0,39 byla 74 m/den. Po ustálení proudění kolonou byla nejdříve provedena stopovací zkouška. Průběh stopovací zkoušky je uveden na Obr. 79.

V dalším kroku experimentu byla do kolony injektována suspenze nanočástic TODA. Změřená koncentrace nanočástic v zásobní suspenzi dosahovala 1,25 g/L, což představuje koncentraci 0,2 g/L na vstupu do kolony. Po ukončení zásaku byla voda z kolony vypuštěna a kolona byla ponechána po dobu 4 dní otevřená. Voda byla v průběhu vypouštění zachycována za účelem měření celkového obsahu železa, aby mohla být určena celková bilance nanoFe<sup>0</sup>. Stejným způsobem byly v průběhu zasakování suspenze odebírány vzorky z výstupu kolony pro pozdější měření koncentrace Fe. Následně byla kolona rozebrána na 15 stejných vzorků, ve kterých bylo změřeno celkové množství Fe. Použitý materiál byl stejný jako v předchozím testu, přirozená koncentrace pozadí byla tedy na úrovni 0,2 mg/g písku. Naměřené koncentrace ve vzorcích jsou uvedeny v Tab. 23, odpovídající graf viz Obr. 80.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$7,1 \times 10^{-4}$	0,39	1585	160	73,7	180	0,2	5,6

Tab. 22 Parametry kolonového experimentu 5.

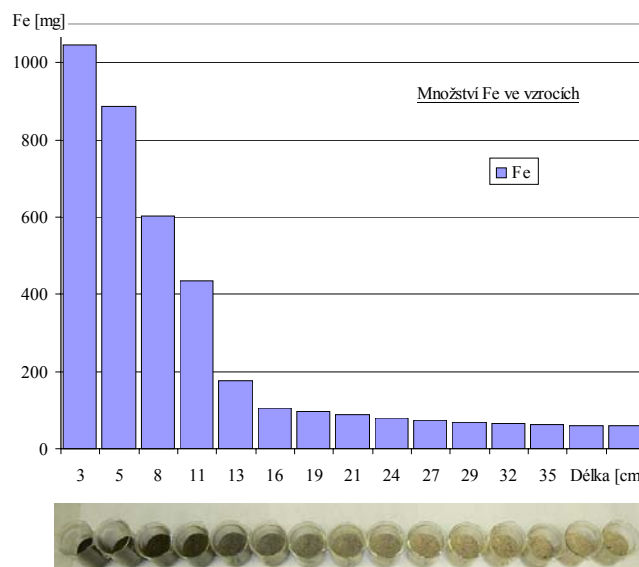


Obr. 79 Kolonový experiment 5: stopovací zkouška (kontinuální dávkování stopovacího roztoku NaCl čerpadlem).

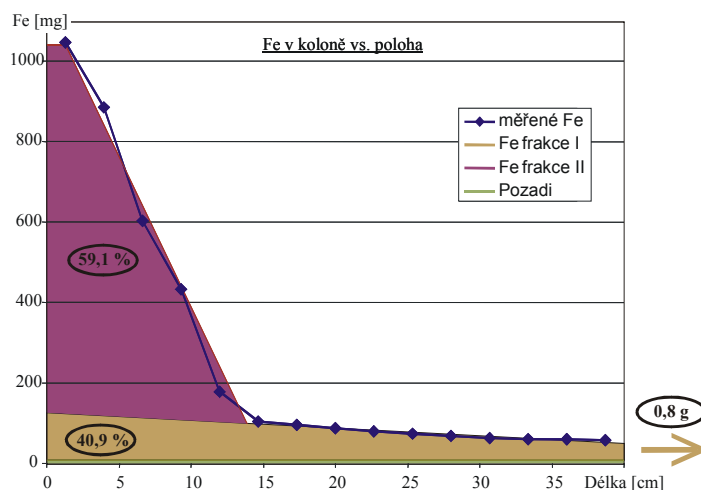
Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	4735	0,019	90	2,3
1	40,0	316	0,19	59	1,5
2	37,3	316	0,19	59	1,5
3	34,7	316	0,19	61	1,6
4	32,0	316	0,20	64	1,6
5	29,3	316	0,22	68	1,7
6	26,7	316	0,23	73	1,9
7	24,0	316	0,25	79	2,0
8	21,3	316	0,27	87	2,2
9	18,7	316	0,30	95	2,4
10	16,0	316	0,33	105	2,7
11	13,3	316	0,56	177	4,5
12	10,7	316	1,38	435	11,2
13	8,0	316	1,91	604	15,5
14	5,3	316	2,81	886	22,7
15	2,7	316	3,32	1047	26,8
Suma	>>>>	4736	>>>>	3899	100

Tab. 23 Kolonový experiment 5: množství celkového Fe ve vzorcích.





Obr. 80 Kolonový experiment 5: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích doplněný fotografií měřených vzorků (koncentrace celkového Fe pozadí 0,019 mg/g – v každém vzorku cca 6 mg Fe).



Obr. 81 Kolonový experiment 5: určení podílu frakcí nanoFe<sup>0</sup>.

Stejně jako v předchozím kolonovém testu lze pozorovat migraci železných nanočástic formou více frakcí. Mobilnější část nanoželeza – frakce I (v celkovém množství byl její podíl určen na cca 30 %) obsahuje menší částice s výrazně lepšími migračními vlastnostmi než zbytek injektovaného nanoFe<sup>0</sup>. Frakce II (cca 60 %) je tvořena většími konglomeráty přítomnými již v dávkovací suspenzi (vlivem stárnutí), popř. postupně vznikajícími agregací jemnější frakce I.

Je známo, že použité nanoželezo TODA díky své vysoké reaktivitě poměrně rychle stárne a při delším skladování (řádově týdny) výrazně mění své vlastnosti. V zásobním roztoku dochází k agregaci a vytváření mohutných konglomerátů, které jsou velmi obtížně

rozrušitelné, což má za následek zhoršení migračních schopností a pokles reaktivity. Vliv na pokles reaktivity má i oxidace s vodou, ve které jsou nanočástice uchovávány. U experimentů 4 a 5 bylo použito nanoželeza ze stejné dodávky, přičemž mezi experimenty uběhla doba cca 1 měsíc. Stárnutí během této doby se projevilo na horších výsledcích migrace nanoFe<sup>0</sup> v případě experimentu 5. Další faktor, který je nutno vzít v úvahu, je doba dávkování suspenze, kdy při experimentu 5 probíhalo o 54 minut déle (30 % celkového času dávkování). Při stejné době dávkování by výsledky byly ještě více v neprospěch testu 5.

Dalším jevem, který by mohl mít na rozdílné výsledky vliv, je různá koncentrace nanočástic v dávkovací suspenzi. Z literatury je známo [37], že s rostoucí koncentrací mají nanočástice vyšší tendenci agregovat, což by vysvětlovalo vyšší podíl hrubší frakce a výslednou horší migraci. Toto však lze při porovnání výsledků testů 4 a 5 vyloučit, koncentrace v dávkovací suspenzi byly podobné a to na úrovni 1 g/L.

### **Balance nanoFe<sup>0</sup>**

V Tab. 24 je uvedena celková bilance měřeného Fe, která podává další informace o schopnostech migrace železných nanočástic. Pomocí dávkovacího čerpadla bylo do kolony injektováno 4,5 L suspenze s koncentrací nanoFe<sup>0</sup> 1,25 g/L. Celkově tedy bylo do kolony zasáknuto 5,6 g nanočástic TODA. Z tohoto množství bylo 4,8 g indikováno po ukončení testu v objemu kolony (včetně Fe, které bylo odplaveno při demontáži kolony). Z bilance Fe tedy plyne, že cca 0,8 g železných nanočástic migrovalo až na výstup kolony, kde bylo zachyceno do odpadní nádoby.

Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (4,5 L - koncentrace Fe 1250 mg/L)	5,6
Celkové množství změřeného Fe v koloně	3,9
Vypuštěná voda při rozebírání kolony	0,9
Fe ve vodě proteklé kolonou	0,8

Tab. 24 Kolonový experiment 5: bilance Fe.

#### 4.3.6 Porovnání výsledků kolonových testů 4 – 8

Bylo provedeno několik kolonových testů, při kterých bylo do kolon naplněných stejným materiálem (křemičitým pískem) aplikováno komerční nanoželezo TODA. Výsledky prvních dvou testů jsou uvedeny v textu výše (experiment 4 a 5), výsledky pro další 3 provedené experimenty (6, 7 a 8) jsou uvedeny v příloze této práce. Konfigurace všech těchto testů byla obdobná: byl použit stejný materiál (měřené koeficienty filtrace byly na úrovni  $6\text{--}7 \times 10^{-4}$  m/s); rychlost proudění kolonami se pohybovala na úrovni 70–95 m/den; kromě experimentu 7 byly všechny kolony umístěny vertikálně a promývány proti směru gravitace; v každém experimentu byla kolona po ukončení injekece nanoFe<sup>0</sup> rozdělena na vzorky, ve kterých bylo provedeno měření množství celkového Fe (s ohledem na použitý stejný materiál, byly koncentrace Fe pozadí u všech kolon na úrovni 0,02 mg/g). Tab. 25 zachycuje souhrnné porovnání všech důležitých parametrů těchto kolonových experimentů.

Při identifikování jednotlivých frakcí zasáknutého nanoFe<sup>0</sup> byl použit předpoklad lineárního poklesu koncentrací dané frakce s rostoucí vzdáleností od místa injekece. Tento předpoklad byl také experimentálně ověřen při vyhodnocování provedených kolonových testů. Nejmenší identifikovaná frakce I je specifická minimální retardací. Velikostní distribuce částic této frakce pro nanoFe<sup>0</sup> TODA byla měřením na Zetasizeru Nano zjištěna na úrovni 100 nm. To přibližně odpovídá velikosti jednotlivých železných nanočástic. Agregací frakce I dochází ke vzniku hrubších frakcí II a III s horšími migračními schopnostmi. Tyto frakce jsou tvořeny částicemi s velikostní distribucí na úrovni 500 nm resp. 1<sup>1</sup> μm.

Kolona	Doba aplikace nanoFe <sup>0</sup> [min]	Počet V <sub>0</sub> celkem	Darcyho rychlost [m/den]	Vstup. konc. Fe [g/L]	Fe vstup [g]	Fe v koloně [g]	Fe ve vypuštěné vodě [g]	Fe ve vodě proteklé kolonou [g]	Frakce I [%]	Frakce II [%]	Frakce III [%]
4	126	11	69	0,17	3,1	2,2	-	-	27,6	55,4	17,0
5	180	18	74	0,2	5,6	3,9	0,9	0,8	40,9	59,1	-
6	120	13	85	0,17	3,75	3,0	0,5	0,2	44,4	53,0	-
7	105	12	86	0,19	3,28	2,4	0,7	0,2	44,2	30,9	21,4
8	387	35	94	0,12	8,3	7,5	-	0,8	31,5	53,4	15,0

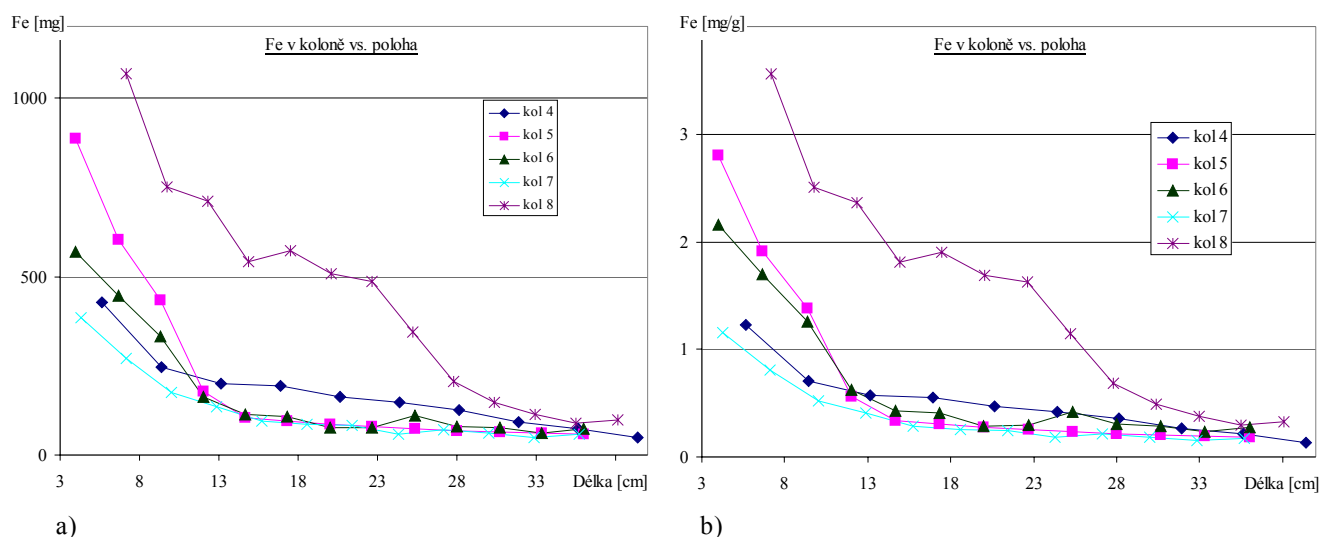
Tab. 25 Kolonový experiment 4–8: porovnání základních parametrů experimentů, celkové bilance Fe a podílu určených frakcí.

V následujících grafech jsou porovnávány průběhy měřených koncentrací Fe (popř. jsou tyto hodnoty vyjádřeny v ekvivalentním množství, popř. procentuálním zastoupením). Z porovnání jsou záměrně vyloučeny měřené první a poslední vzorky z každé kolony. První vzorky jsou vynechány z důvodu přítomnosti šterkového filtru (jiná hustota a pórovitost než ve zbytku kolony), poslední vzorky jsou vynechány z důvodu možné sedimentace agregátů z volné hladiny.

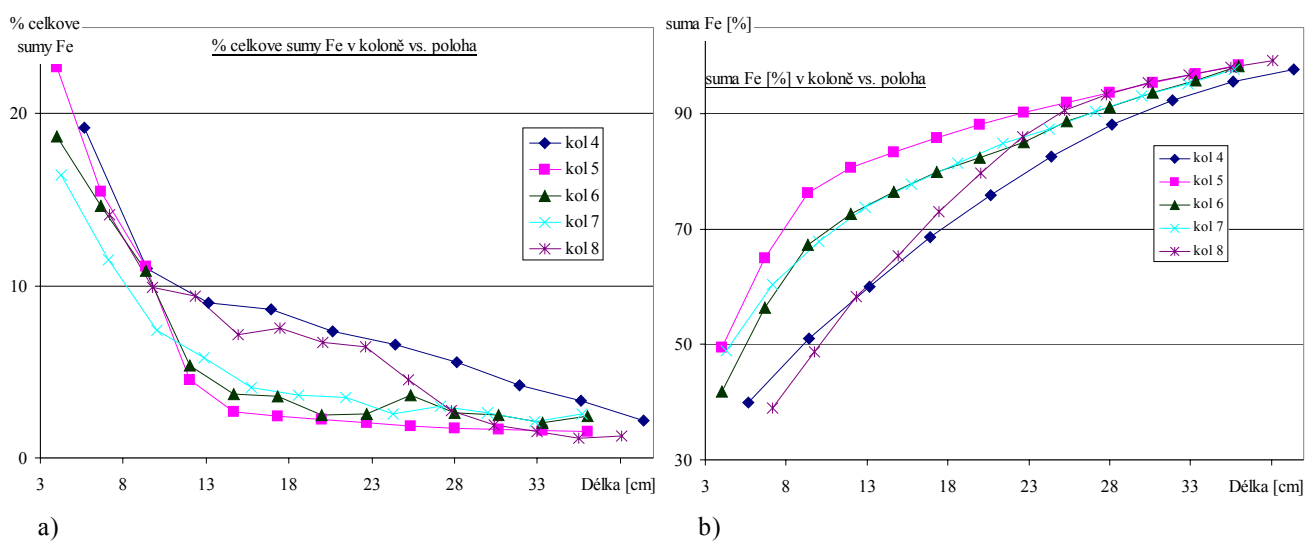
První graf (Obr. 82a)) zachycuje porovnání měřených množství celkového Fe v jednotlivých vzorcích. Graf z Obr. 82b) zobrazuje stejnou informaci vztaženou na jednotkovou hmotnost vzorku. Většina vzorků měla ekvivalentní hmotnost – průběhy jsou tedy velmi podobné. Ve všech případech část aplikovaného nanoželeza prošla celou kolonou. Procentuální podíl této dobře migrující části je značně závislý na stáří zasakovaného nanoželeza. Vliv stáří nanoželeza lze dobře demonstrovat na kolonách 4, 5 a 6. Základní parametry těchto tří testů byly podobné: stejný materiál kolony, podobné průtoky a rychlosti proudění, stejné metody odběru vzorků, pro testy bylo použito nanoželezo TODA z identické dodávky (stejný barel). Mezi experimenty byly větší časové kroky, právě za účelem demonstrování vlivu stárnutí nanoželeza v zásobním roztoku na jeho migrační schopnosti (test 4 proveden 10. 1. 2007, test 5: 22. 2. 2007, test 6: 5. 4. 2007). Nejlepší migrace dosáhlo právě nejmladší nanoFe<sup>0</sup>. V polovině kolony 4 byly při porovnání s výsledky z kolon 5 a 6 cca dvojnásobné koncentrace nanoželeza a to přesto, že doba dávkování suspenze byla o cca 1 hodinu kratší. Toto jen potvrzuje hypotézu, že nanoželezo díky své reaktivitě velmi rychle v zásobní suspenzi stárne a snižují se tak jeho migrační schopnosti. Výsledky dalších testů 5 a 6 mimo jiné ukazují, že největší dynamiku má proces stárnutí v období prvního měsíce. Po této době se migrační schopnosti takto starých nanoželez mění pomaleji a i když byl mezi testy 5 a 6 časový interval cca 1,5 měsíce, tak se výsledky prakticky neliší.

Aby mohla být prokázána migrace nanoFe<sup>0</sup> i v delším časovém horizontu, byla v jednom z testů provedena injekce nanočástic po přibližně 2násobnou dobu než v předchozích testech. V kolonovém testu 8 byla tedy zachována stejná konfigurace kolony s prodloužením doby aplikace suspenze nanoželeza. Při testu bylo použito nanoFe<sup>0</sup> TODA z nové dodávky. Aby byly dále podpořeny migrační schopnosti nanoželeza, byla zvýšena rychlost proudění o cca 10 % a výsledná koncentrace nanoFe<sup>0</sup> na vstupu do kolony byla snížena o 30 % (pro potlačení agregace). Výsledkem byly více jak 4násobné koncentrace nanoželeza v půlce kolony, přičemž cca od 25. cm od vstupu do kolony bylo možno pozorovat pokles koncentrací nanoFe<sup>0</sup>. Od 30. cm již byly měřené koncentrace na úrovni předchozích testů. Použité

nanoželezo bylo mladší než při testech 5 – 7, avšak bylo starší než v experimentu 4. To má pravděpodobně za následek menší koncentrace nejjemnější (a tedy nejlépe migrující) frakce.



Obr. 82 Kolonový experiment 4–8: a) měřené koncentrace  $Fe_{celk.}$ ; b) měrné koncentrace (mg Fe na 1 g horniny).



Obr. 83 Kolonový experiment 4–8: a) procentuální vyjádření množství Fe měřeného ve vzorku vztahované k celkové sumě Fe v koloně; b) kumulativní procentuální hodnoty.

#### 4.3.7 Kolonový experiment 14 – Piešťany

Tento kolonový test měl posloužit k vlastnímu ověření navrhnuté metodiky a celého postupu testování migrace železných nanočástic na vzorcích reálné zeminy. Data získaná při experimentu jsou využita pro návrh jednoduchého modelu migrace nanočástic horninovým

prostředím s následnou verifikací modelu na datech získaných při aplikaci nanočástic na lokalitě Piešťany.

#### 4.3.7.1 Charakterizace zeminy

Zájmová lokalita Piešťany se nachází na západě Slovenské republiky v nivě vodního toku Váh. Horninové prostředí lze charakterizovat jako dvouvrstvé se svrchní vrstvou hlín o mocnosti 1–2 m a spodní vrstvou štěrkopísku s mocností 10–15 m. Spodní vrstva má velmi dobrou hydraulickou vodivost charakterizovanou koeficientem filtrace cca  $1,5 \times 10^{-3}$  m/s. Hladina podzemní vody je v zájmové oblasti cca 2–2,5 m pod terénem, nachází se tedy v polohách štěrkopísků. Při kolonových testech s reálnou zemínou byla tedy použita hornina ze spodní štěrkopísčité vrstvy. Na Obr. 84 je zachyceno místo odběru vzorků z odkrytého výkopu na lokalitě.



Obr. 84 Kolonový experiment 14: odběr vzorků zeminy na lokalitě Piešťany.

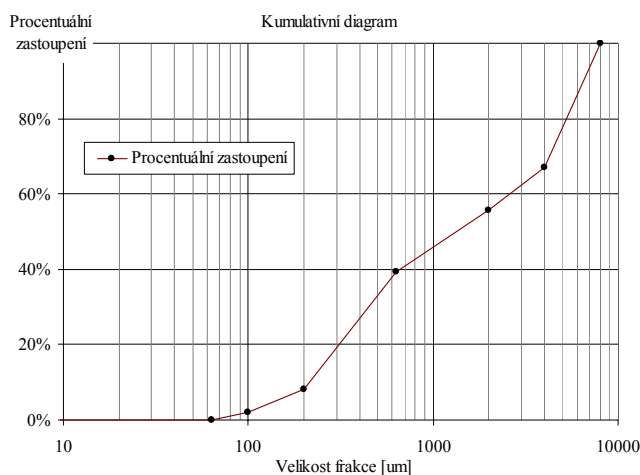
Před stavbou kolony byly z dovezeného vzorku horniny odděleny velké kameny s rozměrem nad cca 2 cm. Poté byla provedena síťová analýza horniny. Její výsledek je zachycen v Tab. 19 a na Obr. 71. Z výsledků je patrné, že i po odstranění největších kamenů s rozměrem nad cca 2 cm, jsou stále v hornině přítomny hrubší frakce zrn (2–4 mm a nad 4 mm) a to více jak ze 44 %. Další část (cca 47 %) připadá na frakci 0,2–2 mm. Zbytek – cca 8 % je tvořen malými jílovitými a prachovými částicemi.

Dalším testem bylo měření efektivní pórovitosti horniny podle postupu popsáno v kapitole 2.5.1. Měřením byla zjištěna efektivní pórovitost na úrovni 22 %. Tento údaj je nutné brát s ohledem na nepřítomnost větších kamenů, s jejich rostoucím zastoupením bude

efektivní pórovitost reálného prostředí dále klesat, což bude mít za následek růst rychlosti proudění.

Frakce [m/g]	[d/mm]	Procentuální zastoupení [%]	Procentuální zastoupení kumulativně [%]
0 $\mu\text{m}$	0	0,0	0,0
0 - 63 $\mu\text{m}$	63	0,0	0,0
63 - 100 $\mu\text{m}$	100	2,1	2,1
100 - 200 $\mu\text{m}$	200	6,2	8,3
200 - 630 $\mu\text{m}$	630	31,0	39,3
630 $\mu\text{m}$ - 2 mm	2000	16,5	55,8
2 - 4 mm	4000	11,2	67,0
>4 mm	8000	33,0	100,0

Tab. 26 Kolonový experiment 14: síťová analýza použitého vzorku horniny.



Obr. 85 Kolonový experiment 14: kumulativní graf výsledků síťové analýzy použitého písku.

#### 4.3.7.2 Sestavení kolony

Po stanovení základních geologických vlastností použité horniny mohla být sestavena kolona. Hornina byla zcela ponořena do vody a promíchána tak, aby byl odstraněn veškerý vzduch z volných pórů. Takto připraveným materiálem (vodou zcela saturovaným) byla kolona naplněna. Ve spodní části kolony byl opět použit štěrkový filtr (výška štěrku byla cca 1 cm). Po naplnění byla připojena čerpadla a kolona byla ponechána v běhu dokud bylo možno pozorovat zabarvenou vodu na jejím výstupu. Odplavování drobných jílovitých částic je dokumentováno na Obr. 86a). Ustálení proudění kolonou trvalo cca 30 pórových objemů, po této době již bylo možno na výstupu z kolony pozorovat pouze čistou vodu (viz Obr. 86b)).



Obr. 86 Kolonový experiment 14: a) odplavování drobných jílovitých nečistot po sestavení kolony a spuštění čerpadel; b) připravená kolona po ustálení proudění.

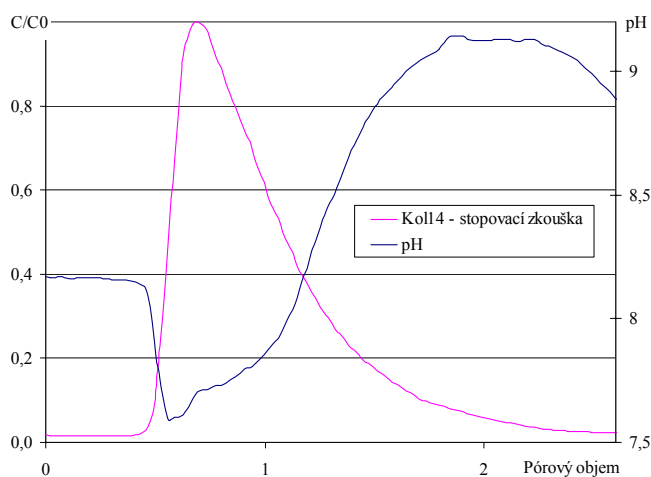
Dalším krokem bylo měření koeficientu filtrace použité horniny pomocí metody proměnného hydrostatického spádu (viz kapitola 2.5.2). Aby byly odstraněny možné nepřesnosti, bylo toto měření provedeno 3krát. Výsledný koeficient filtrace  $1,6 \times 10^{-3}$  m/s je průměrem z těchto tří měření. Měřením byla potvrzena očekávaná velmi dobrá propustnost horniny.

#### 4.3.7.3 Stopovací testy – určení pórového objemu

Aby byly vyloučeny jakékoliv nepřesnosti, byly pro tuto kolonu provedeny 3 typy stopovacích zkoušek: i) jednorázová aplikace stopovače pomocí malé koncentrované dávky; ii) kontinuální dávkování roztoku stopovače pomocí čerpadla (oběhové čerpadlo připojeno na zásobník s roztokem stopovače); iii) kontinuální dávkování stopovače pomocí dávkovacího čerpadla se zajištěním průtoku oběhovým čerpadlem (stejný systém jako při aplikaci suspenze  $\text{nanoFe}^0$ ). Při všech testech byla na výstupu z kolony měřena vodivost a pH. Zde je uveden výsledek stopovací zkoušky pomocí jednorázové aplikace koncentrované dávky stopovače – viz Obr. 87. Výsledky ostatních stopovacích zkoušek jsou uvedeny v příloze.

Pro všechny provedené stopovací zkoušky byl stanoven pórový objem kolony (viz kapitola 3.2.3). Výsledný vypočtený pórový objem 540 mL je tedy průměrnou hodnotou ze všech měření. Dobrým indikátorem správnosti celého postupu je, že jednotlivé pórové objemy stanovené různými druhy stopovacích zkoušek, se lišily velmi málo a to maximálně o 5 %.





Obr. 87 Kolonový experiment 14: stopovací test 2. Aplikace stopovače pomocí jednorázové koncentrované dávky stopovače (injekční stříkačkou aplikováno 6 mL roztoku s koncentrací NaCl 50 g/L).

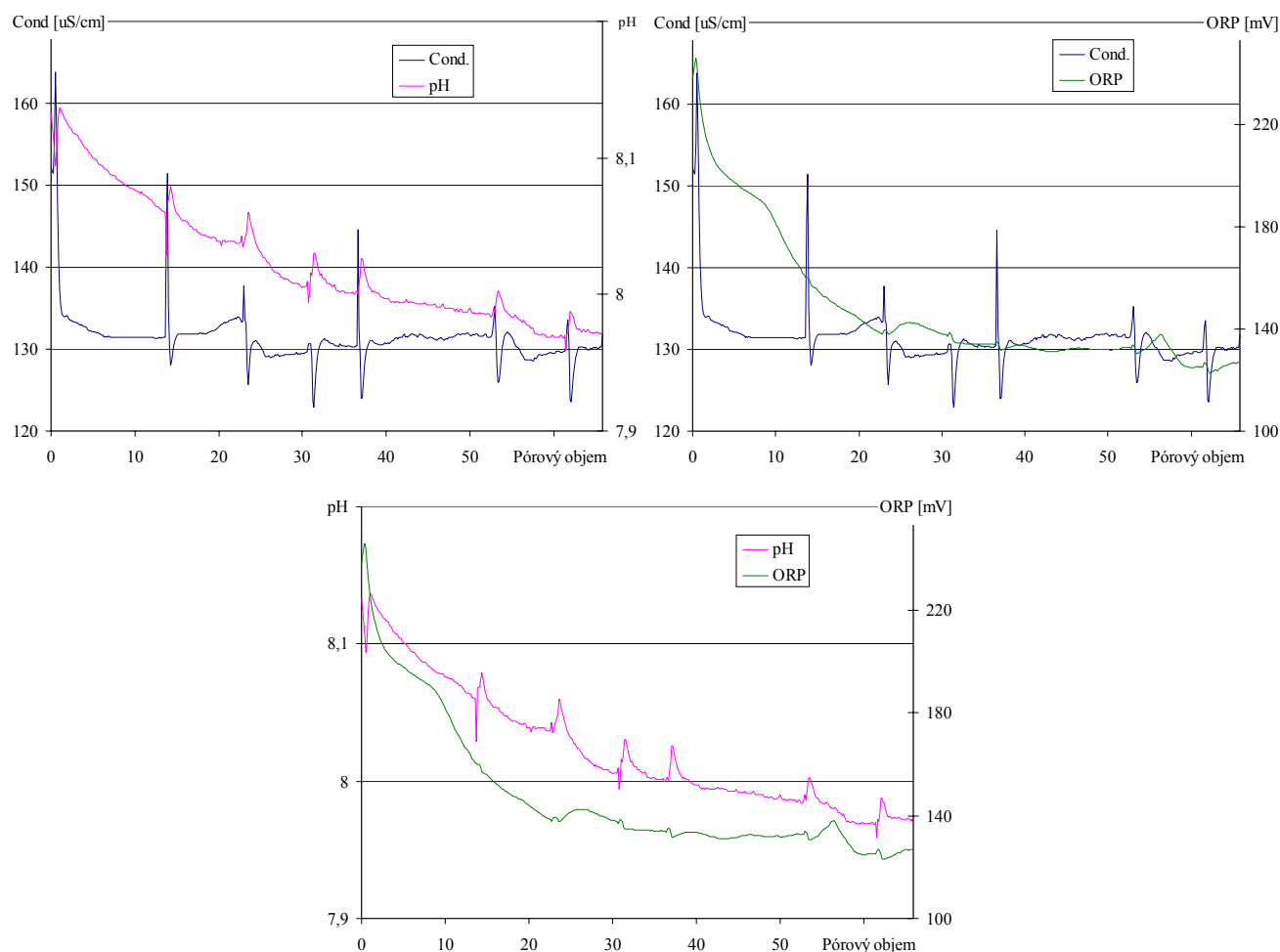
#### 4.3.7.4 Zasáknutí suspenze s nanoFe<sup>0</sup> TODA RNIP 10E

Parametry experimentu při injektáži suspenze s nanoFe<sup>0</sup> byly zachovány stejné jako v případě stopovacích zkoušek. Celkový průtok kolonou byl 70,1 mL/min, což odpovídá rychlosti proudění 119 m/den. Ostatní parametry testu jsou uvedeny v Tab. 27. Pro aplikaci bylo použito nanoFe<sup>0</sup> TODA RNIP-10E z 3 měsíce staré dodávky. Takto staré nanoželezo bylo použito záměrně, aby parametry kolonového experimentu byly co nejvíce podobné s reálnou aplikací, při které také bylo použito nanoželezo ze staré dodávky.

K <sub>f</sub> [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
1,6×10 <sup>-3</sup>	0,22	540	70,1	119,3	502	0,3	10,6

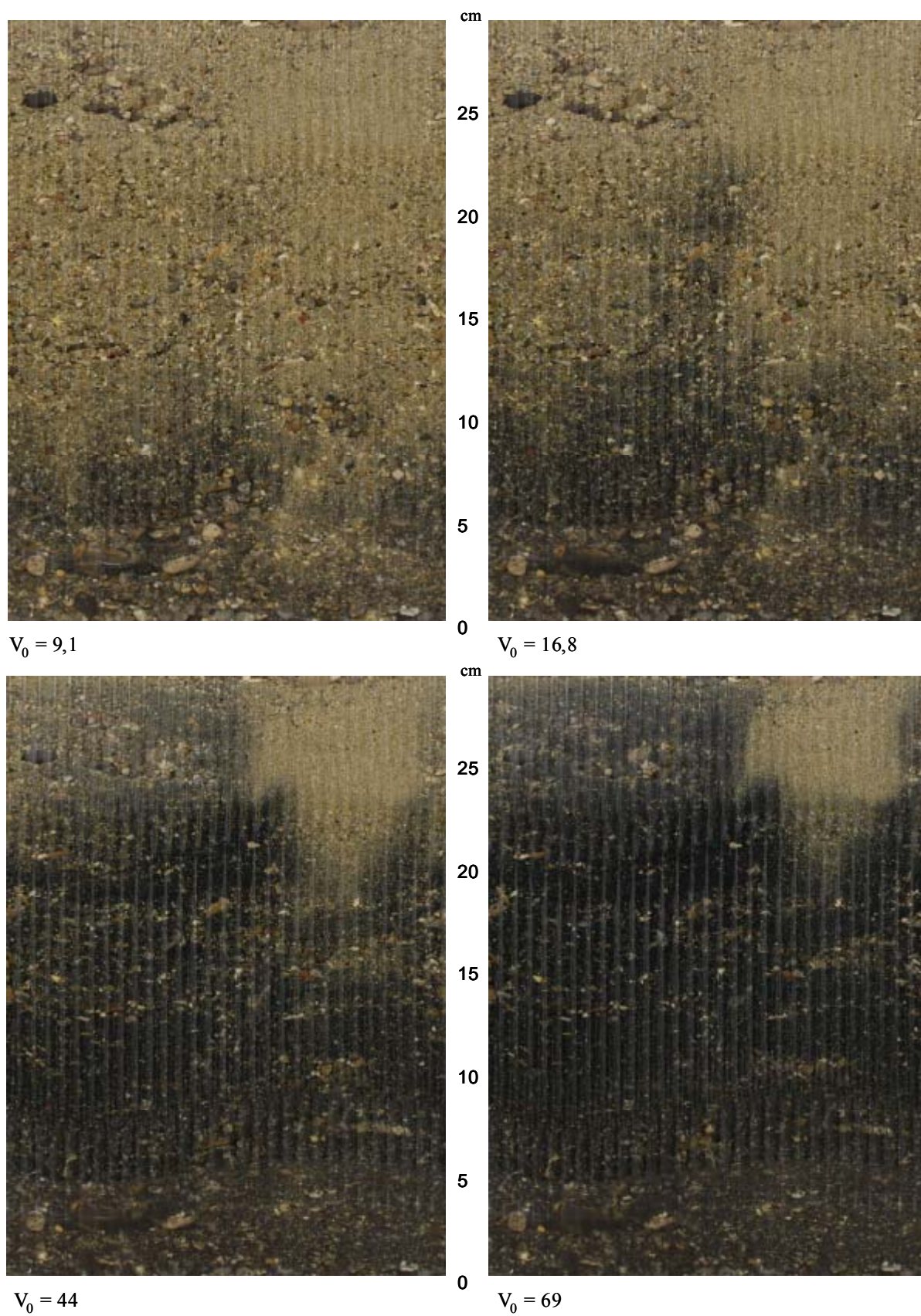
Tab. 27 Kolonový experiment 14: parametry testu.

Konfigurace testu odpovídala popsanému systému v kapitole 3.2.5. Během celé aplikace nanoFe<sup>0</sup> byly na výstupu z kolony kontinuálně měřeny fyzikálně-chemické parametry výstupní vody (Cond, pH, ORP – viz Obr. 88). Z výstupní vody byly navíc po 800 mL přečerpaného objemu odebírány vzorky vody pro měření celkové koncentrace Fe. Celkem bylo tímto způsobem odebráno 44 vzorků výstupní vody. Dále byly vzorky vody ihned proměřeny na Zetasizeru Nano, aby mohla být stanovena velikostní distribuce přítomných nanočástic. Průběh migrace kolonou byl také zaznamenáván na fotoaparát a dále vyhodnocen pomocí metod pro zpracování obrazu. Výsledek tohoto postupu je zachycen na Obr. 89.



Obr. 88 Kolonový experiment 14: naměřené průběhy Cond, pH, ORP ve výstupní vodě z kolony při zasáknutí  $\text{nanoFe}^0$ .

Skokové změny v měřených veličinách v grafech na Obr. 88 jsou způsobeny tím, že v průběhu experimentu docházelo ve vstupních hadičkách oběhového čerpadla ke kondenzaci vzduchových bublin. Aby tedy nedocházelo k jejich vstupu do kolony, což by značně narušovalo migraci  $\text{nanoFe}^0$ , byly v případě nutnosti sporadicky odstraňovány. Při tomto odstraňování bylo na malý okamžik vypnuto oběhové čerpadlo, přičemž dávkovací bylo ponecháno v běhu (aby nedocházelo k agregaci částic v přípojných hadičkách). Na cca 1 minutu se tak zvýšila koncentrace  $\text{nanoFe}^0$  na vstupu, což mělo za následek právě skokové změny měřených veličin. Trendy měřených veličin však výrazným způsobem ovlivněny nejsou.

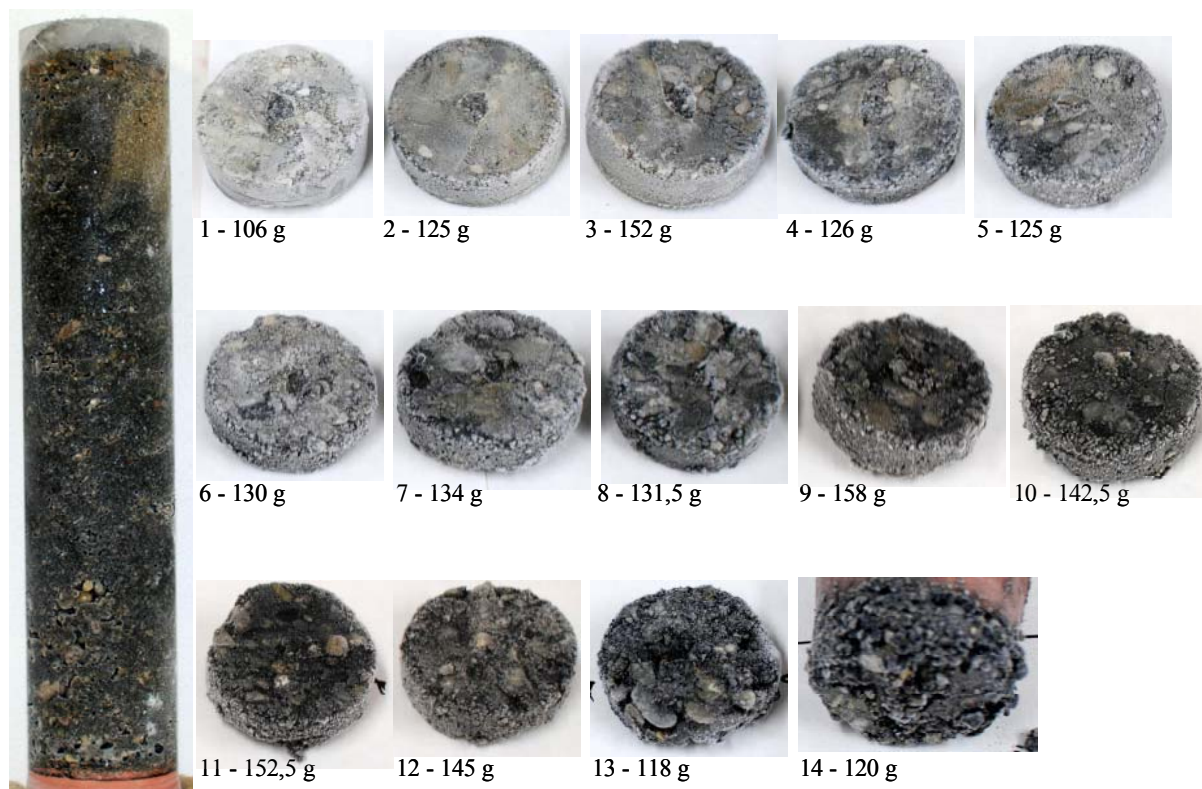


Obr. 89 Kolonový experiment 14: záznam migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou.



#### 4.3.7.5 Vyhodnocení kolonového testu

Po ukončení experimentu byla celá kolona i s vodou zmražena, rozřezána a v takto získaných vzorcích bylo změřeno celkové Fe. Fotografie zmražené kolony po ukončení testu a fotografie vzorků získaných rozřezáním kolony jsou zachyceny na Obr. 90.



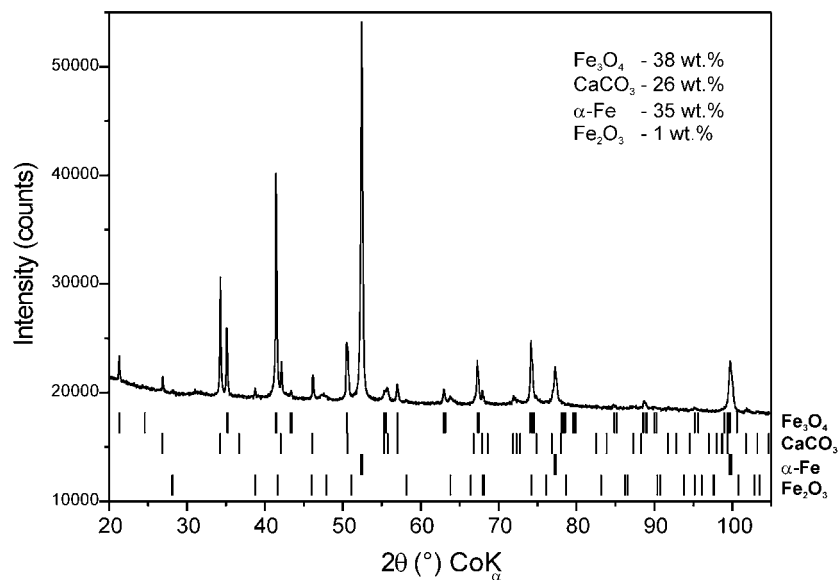
Obr. 90 Kolonový experiment 14: zmražená kolona po aplikaci nanoFe<sup>0</sup> a vzorky vzniklé rozřezáním kolony. Rozřezání kolon bylo provedeno firmou PluNoTech s.r.o.



Obr. 91 Kolonový experiment 14: vzorky horniny z kolony okyselené v HCl. V připraveném výluhu změřeno Fe<sub>celk</sub>.

V posledním vzorku vody odebraném z výstupu kolony (koncentrace Fe<sub>celk</sub> na úrovni 52 mg/L) byly pomocí Mössbauerova spektroskopie změřeny formy přítomného Fe. Toto měření mělo odpovědět na otázku, v jaké formě prochází nanoFe<sup>0</sup> kolonou a zda-li je na jejím výstupu přítomno železo v nulmocném stavu, což je z pohledu reaktivity s možným cílovým

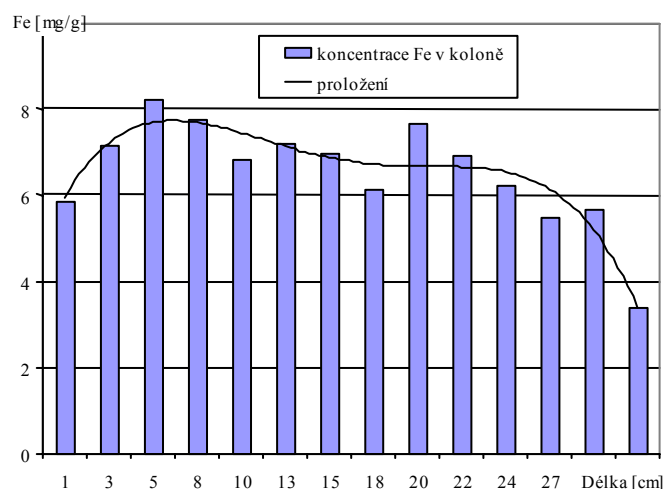
kontaminantem zásadní. Měření prokázalo, že cca 40 % výstupního nanoželeza je v nulmocném stavu, kompletní výsledek tohoto měření je uveden na Obr. 92.



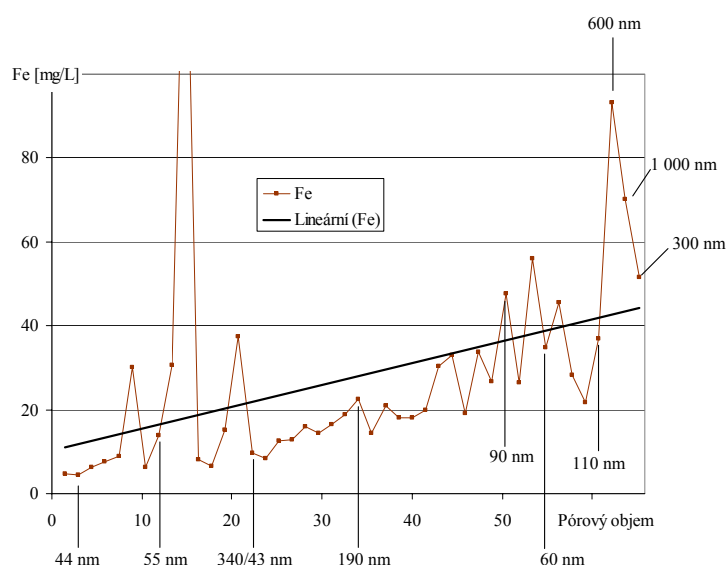
Obr. 92 Kolonový experiment 14: měření speciace Fe ve výstupní vodě z kolony (na konci experimentu).

Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentuální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	1866	1,45	2706	22,0
14	2,1	120	5,9	703	5,7
13	4,1	118	7,2	845	6,9
12	6,6	145	8,2	1193	9,7
11	9,2	153	7,8	1185	9,6
10	11,6	143	6,8	972	7,9
9	14,3	158	7,2	1136	9,2
8	16,6	132	7,0	915	7,4
7	18,9	134	6,1	819	6,7
6	21,1	130	7,7	997	8,1
5	23,3	125	6,9	866	7,0
4	25,4	126	6,2	784	6,4
3	28,0	152	5,5	834	6,8
2	30,2	125	5,7	708	5,7
1	32,0	106	3,4	357	2,9
Suma	>>>>	1866	>>>>	12313	71

Tab. 28 Kolonový experiment 14: množství celkového Fe ve vzorcích.



Obr. 93 Kolonový experiment 14: graf změřených koncentrací celkového Fe ve vzorcích z kolony.



Obr. 94 Kolonový experiment 14: změřené koncentrace  $\text{Fe}_{\text{celk.}}$  ve výstupní vodě z kolony. U vybraných vzorků výstupní vody jsou uvedeny výsledky měření velikostní distribuce částic.

Pro kolonový test bylo záměrně použito 3 měsíce starého vzorku nanoželeza TODA tak, aby výsledky testu co nejlépe odpovídaly aplikaci na lokalitě (kde bylo také použito „staré“  $\text{nanoFe}^0$ ). Vzhledem ke stáří vzorku a vstupní koncentraci na úrovni 0,3 g/L jsme předpokládali vyšší zastoupení hrubších frakcí nanočástic s velikostní distribucí nad 500 nm. Toto bylo také potvrzeno měřením na Zetasizeru Nano. Podíl nejjemnější frakce I s velikostní distribucí částic do 100 nm dosahuje cca 3 %, frakce II s velikostí částic v intervalu 500–1000 nm je zastoupena cca 12 %. Největší část aplikovaného  $\text{nanoFe}^0$  (85 %) je pak zastoupena částicemi s velikostí nad 1  $\mu\text{m}$ . Podíly frakcí budou dále upřesněny pomocí modelu migrace  $\text{nanoFe}^0$  kolonou.

V běžných podmínkách horninového prostředí by nanoFe<sup>0</sup> v tomto stavu migrovalo minimálně. Lokalita Piešťany je však specifická štěrkopísky s velmi vysokou propustností. Velikost aplikovaných nanočástic tak nepředstavovala zásadní problém. Z pohledu vytvoření modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> je výhodou použití takto starého vzorku jeho stabilita. Lze tak zanedbat agregaci jemnějších částic do hrubších frakcí. Další zjednodušující předpoklad vychází ze zastoupení jednotlivých frakcí – více jak 80 % všech nanočástic je přítomno ve formě nejhrubší frakce III, její zastoupení se tak s případnou agregací jemnějších částic nebude výrazně měnit.

Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (5,3 L - koncentrace Fe 2009 mg/L)	10,6
Celkové množství změřeného Fe v koloně	9,6
Fe ve vodě proteklé kolonou	1

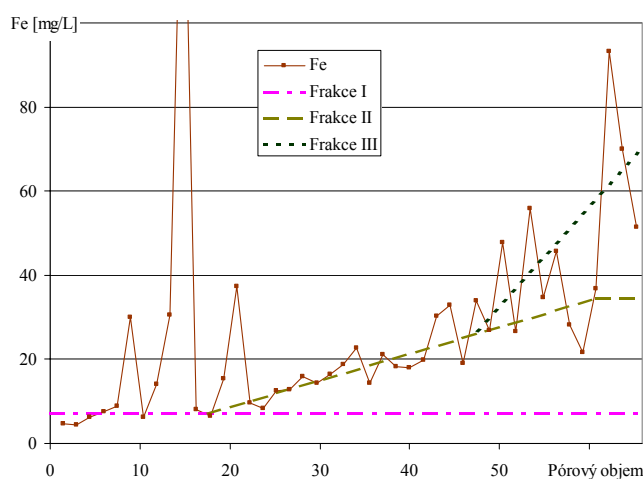
Tab. 29 Kolonový experiment 14: bilance Fe.

Během experimentu bylo do kolony formou suspenze aplikováno celkem 10,6 g nanoFe<sup>0</sup>. Z tohoto množství bylo 9,6 g identifikováno v koloně a cca 1 g nanoFe<sup>0</sup> byl detekován ve výstupní vodě. Zhruba 10 % injektovaného nanoželeza tedy migrovalo celou kolonou až za její výstup.

S přihlédnutím k celkové bilanci Fe (viz Tab. 29), měřené koncentraci Fe ve výstupní vodě (viz Obr. 94) a zastoupení jednotlivých frakcí v zásobní suspenzi byl interpolací z naměřených dat vytvořen model popisující časový vývoj koncentrací frakcí nanoFe<sup>0</sup> ve vodě na výstupu z kolony. Na Obr. 95 je zachycen výsledek tohoto postupu.

Základní předpoklad tohoto modelu je závislost retardace částic na velikostní distribuci (čím větší částice je, tím pomalejší je její migrace horninou vlivem advekce). Nejmenší částice s minimální retardací, které jsou v tomto případě zastoupeny frakcí I, je možno detekovat na výstupu z kolony již od začátku experimentu. Od cca 20. pórového objemu lze zaznamenat růst koncentrací způsobený prvními částicemi frakce II. Bodové vzrůsty koncentrace celkového Fe ve výstupní vodě jsou způsobeny náhodným uvolňováním větších agregátů, např. vlivem průchodu malých vzduchových bublin, které se do soustavy

sporadicky dostávají. Během dalšího vývoje lze pozorovat růst koncentrace frakce II až do cca 60. pórového objemu, kdy výstupní koncentrace frakce II dosahuje úrovně vstupní. Od 50. pórového objemu lze na výstupu detekovat první nejhrubší částice frakce III a strmý růst jejich koncentrace. Tento růst byl vyhodnocen jako čelo mraku frakce III, což v 66. pórovém objemu vedlo k ukončení experimentu. Toto pozorování je také podpořeno měřením velikostní distribuce migrujících částic, kdy od 60. pórového objemu bylo možno na výstupu z kolony pozorovat částice s velikostí na úrovni 1  $\mu\text{m}$ .



Obr. 95 Kolonový experiment 14: zastoupení jednotlivých frakcí na výstupu z kolony.

Nejpomaleji migrující a nejvíce zastoupené frakci III také odpovídá rozložení Fe v koloně. Pro vzorky ze středu kolony lze pozorovat nasycení povrchu horniny sorbujícími se částicemi. Další částice již tedy nemohou obsadit povrch horniny a postupují dále kolonou. V prvních dvou vzorcích je přítomen šterkový filtr ze dna kolony, který má pravděpodobně odlišné sorpční vlastnosti než použitá hornina, což může vysvětlit nízké koncentrace v těchto dvou vzorcích (viz Obr. 93). Směrem ke konci kolony lze zaznamenat pokles v měřených koncentracích. Koncentrace Fe v posledním vzorku horniny z kolony odpovídají čelu mraku frakce III. Přítomnost čela frakce III lze také vypořadovat na měřených koncentracích Fe ve výstupní vodě. Tyto koncentrace odpovídají na konci testu zhruba 15 % vstupní koncentrace frakce III.

#### 4.4 Numerické modelování migrace $\text{nanoFe}^0$

V prvním kroku modelování migrace  $\text{nanoFe}^0$  horninovým prostředím byl na základě experimentálních dat získaných při kolonovém testu 14 vytvořen 1D model kolony. Tento



model migrace železných nanočástic byl následně využit pro modelování sanačního zásahu na lokalitě Piešťany.

Jak již bylo popsáno v teoretické části, cílem této práce není vytvoření komplexního modelu migrace zahrnujícího všechny děje ovlivňující migraci nanočástic horninou, ale vytvoření modelového nástroje, který by byl jednoduše použitelný v sanační praxi. Těmto cílům také odpovídá zvolený software Processing Modflow Pro, který je široce rozšířen a používán pro návrh hydrogeologických modelů. Navíc je od roku 2008 volně dostupný jako freeware verze bez podstatných omezení.

#### **4.4.1 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> – kolonový experiment 14 (Piešťany)**

Pro modelování migrace jednotlivých frakcí byl použit stejný postup jako při modelování migrace rozpuštěné látky. Retardace byla simulována lineární sorpcí (distribučním koeficientem  $K_D$ ), agregace nanočástic pak kinetikou prvního řádu. Transportní model byl v Processing Modflow Pro řešen v modulu RT3D, který umožňuje řešit migraci až čtyř látek, přičemž lze pomocí kinetiky prvního řádu zadat relace mezi jednotlivými látkami (agregaci). V případě modelu kolony 14 s horninou z lokality Piešťany nebyla, s ohledem na stav nanoželeza (více jak 85 % agregováno před experimentem v nejhrubší frakci), řešena další agregace frakcí.

Cílem 1D modelu kolony bylo tedy získat distribuční koeficienty jednotlivých frakcí nanoFe<sup>0</sup> popisující jejich retardaci v reálném horninovém prostředí a tyto pak využít při modelování sanačního zásahu na lokalitě Piešťany.

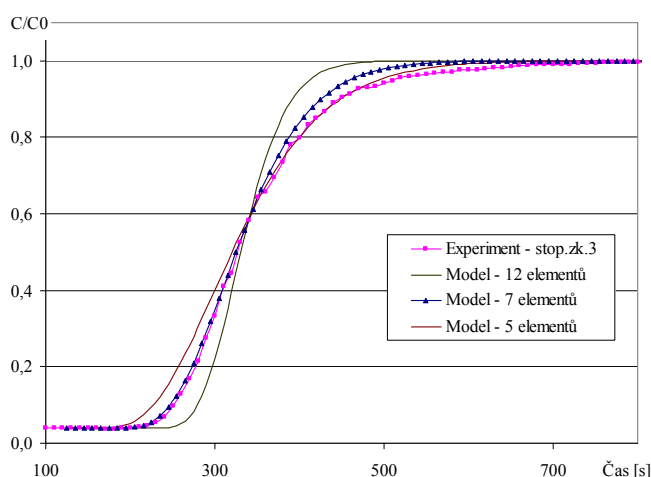
Model kolony byl řešen jako 1D úloha s obdélníkovou sítí, plocha průřezu elementů odpovídala ploše průřezu kolony (38,5 cm<sup>2</sup>). Modelové parametry horninového prostředí v proudovém modelu kolony odpovídaly naměřeným experimentálním hodnotám: koeficient filtrace prostředí  $1,6 \times 10^{-3}$  m/s; efektivní pórovitost 0,22. Pro výpočet byly použity okrajové podmínky konstantní hladiny. Hydraulický spád byl zvolen tak, aby rychlost proudění byla shodná s kolonovým experimentem (119 m/den).

Transportní model využíval při výpočtu pouze numerickou disperzi. Její velikost je závislá na počtu elementů 1D modelu. Tento počet byl zvolen tak, aby se modelová křivka průchodu stopovače co nejméně lišila od naměřené. Migrace stopovače byla modelově řešena bez retardace. Pro kalibraci numerické disperze byla použita stopovací zkouška s kontinuálním dávkováním stopovače na vstupu kolony (podrobnosti viz příloha – „stopovací test 3“), pro kterou byly vytvořeny modely s různým počtem elementů. Testovány byly

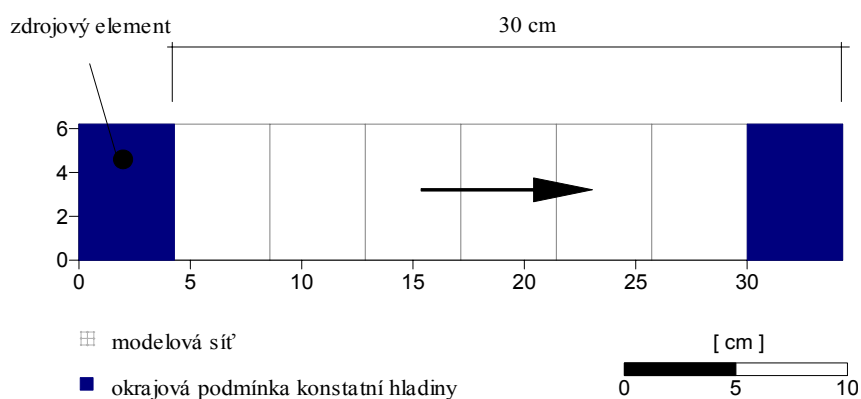
modely s: 12, 10, 8, 7, 6 a 5 elementy (plus s jedním elementem, který fungoval jako zdroj). Kvalita každého modelu byla ohodnocena pomocí sumy mocnin rozdílů experimentálního průběhu stopovače od modelového (viz kapitola 2.4). V Tab. 30 jsou uvedeny výsledky tohoto postupu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pro model se sedmi elementy. Porovnání výsledků experimentální stopovací zkoušky s modelovými je uvedeno na Obr. 96. Výsledný modelový grid s vyznačením okrajových podmínek je zachycen na Obr. 97.

Počet elementů	12	10	8	7	6	5
$S(\text{Cond}_{\text{Stop.Zk.3}}, \text{Cond}_{\text{Model}})$	0,303	0,208	0,144	<b>0,131</b>	0,137	0,171

Tab. 30 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou 14: kalibrace numerické disperze změnou počtu elementů.  $S(\text{Cond}_{\text{Stop.Zk.3}}, \text{Cond}_{\text{Model}})$ : suma mocnin rozdílů experimentálního průběhu stopovače od modelového.



Obr. 96 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou 14: porovnání experimentální stopovací zkoušky s modelovými daty, pro model s 12, 7 a 5 elementy.



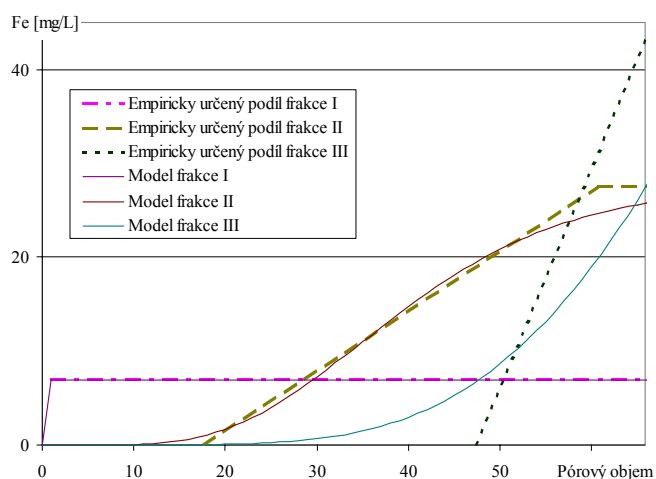
Obr. 97 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou 14: modelový grid.

U uvedené stopovací zkoušky (viz Obr. 96) si lze v horní části grafu všimnout nepřesnosti v oblasti nasycení, kdy experimentální průběh stopovače dosahuje maximální koncentrace pomaleji než modelový. Toto je pravděpodobně způsobeno heterogenitou v horninovém materiálu kolony, což je dáno použitím reálného vzorku zeminy.

V dalším kroku byl v modulu RT3D vytvořen model migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou pro tři identifikované frakce zasáknutého nanoželeza. S ohledem na stáří vzorku nanoželeza a tedy malé zastoupení jemných frakcí (cca 10 %) byla v modelu zanedbána agregace jemných částic, i když by to použitý nástroj v případě potřeby jednoduše umožňoval. Model byl tedy řešen pro tři samostatné látky (3 frakce), přičemž hlavním cílem bylo identifikování retardace nejvíce zastoupené frakce III. V modulu RT3D je retardace migrující látky simulována sorpcí. V našem případě byla zvolena lineární sorpční izoterma, kdy retardace látky je daná vztahem (39). V prostředí Processing Modflow Pro je tedy sorpce při použití lineární sorpční izotermy zadávána distribučním koeficientem  $K_D$ .

$$R = 1 + \frac{\rho_b \times K_D}{n_{ef}}$$

- (39) Výpočet retardace migrující látky v případě použití lineární sorpční izotermy. R: retardace migrující látky;  $\rho_b$ : objemová hmotnost porézního prostředí;  $K_D$ : distribuční koeficient;  $n_{ef}$ : efektivní pórovitost. Zdroj: [73].

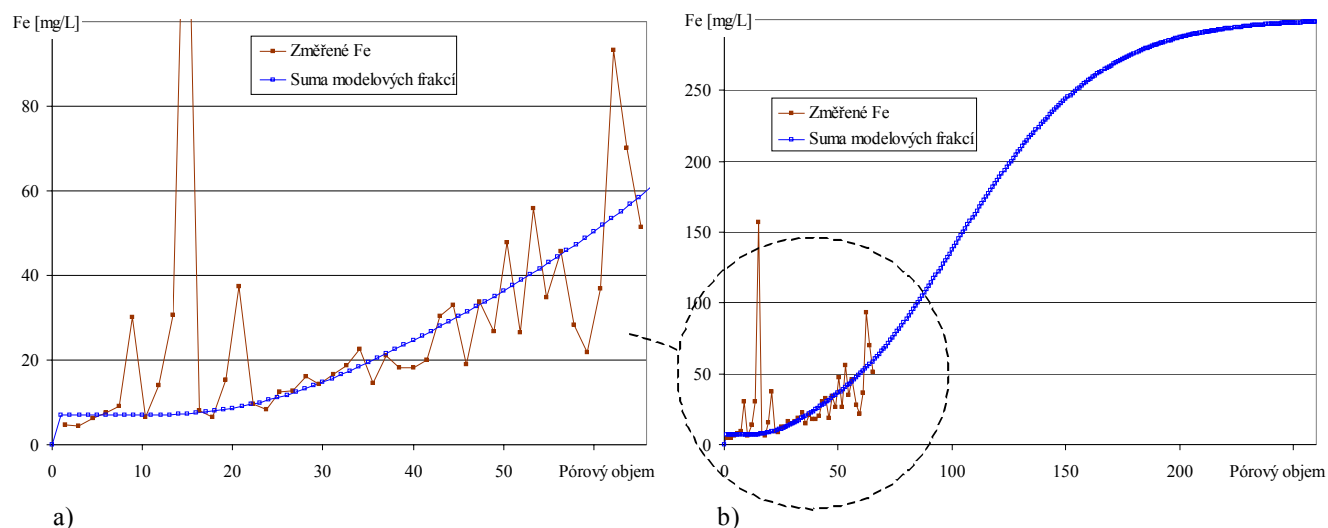


Obr. 98 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou 14: výsledky modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou. Porovnání modelových průběhů jednotlivých frakcí s empiricky určenými podíly.

Na základě identifikovaných průběhů koncentrací jednotlivých frakcí ve výstupní vodě z kolony (viz Obr. 95) byly pro každou frakci zasáknutého nanoFe<sup>0</sup> modelově určeny distribuční koeficienty  $K_D$ . Kompletní informace o všech parametrech proudového a transportního modelu kolony jsou uvedeny v Tab. 31. Porovnání modelové migrace frakcí s identifikovanými průběhy a celkovou koncentrací Fe ve výstupní vodě je uvedeno na Obr. 98 a Obr. 99.

Parametr	Hodnota
<i>Jednotky a časové kroky</i>	
časové jednotky	sekunda
délkové jednotky	centimetr
počet simulačních period	1 (rovnovážný stav)
<i>Počet vrstev a elementů</i>	
počet vrstev a elementů	1
počet řádek	1
počet sloupců	8
délka modelového elementu v ose x	4,286 cm
délka modelového elementu v ose y	6,2 cm
počátek souřadné sítě v ose x	0
počátek souřadné sítě v ose y	0
<i>Typ hladiny a vrstvy</i>	
hladina	napjatá
strop kolektoru (vrstva 1)	6,2 cm
báze kolektoru (vrstva 1)	0 cm
<i>Okrajové podmínky</i>	
I. okrajová podmínka - Dirichletova	okraj modelu
II. okrajová podmínka - Neumannova	nepoužita
III. Okrajová podmínka - Cauchyho	nepoužita
<i>Další parametry</i>	
efektivní pórovitost	0,22
koeficient filtrace	$1,63 \times 10^{-3}$ m/s
počáteční piezometrické výšky	65–59,409 cm
<i>Parametry disperzního modelu</i>	
pouze numerická disperze	
<i>Parametry pro chemické reakce</i>	
typ sorpce	lineární
objemová hmotnost	$1,562 \text{ g/cm}^3$
distribuční koeficient $K_D$	
- frakce I	$0 \text{ cm}^3/\text{g}$
- frakce II	$12 \text{ cm}^3/\text{g}$
- frakce III	$35 \text{ cm}^3/\text{g}$

Tab. 31 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou 14: parametry proudového a transportního modelu kolony.



Obr. 99 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou 14: výsledky modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou. a) porovnání sumy modelových frakcí I-III s naměřeným průběhem celkového Fe ve výstupní vodě; b) předpokládaný modelový vývoj koncentrací Fe na výstupu z kolony.

Celková vstupní koncentrace Fe u modelu migrace je dána sumou koncentrací všech tří frakcí a je shodná s hodnotou při kolonovém testu (300 mg/L). Podíly frakcí nanoFe<sup>0</sup> ve vstupní suspenzi byly z bilance Fe, velikostní distribuce částic a průběhu koncentrace celkového Fe ve výstupní vodě stanoveny takto: frakce I – 7 mg/L, frakce II – 27,5 mg/L, frakce III – 265,5 mg/L. Tyto hodnoty byly použity jako počáteční vstupní koncentrace v transportním modelu. Migrace frakce I (tzn. nejmenších částic s velikostí do 100 nm) byla modelována bez retardace. Modelově byly tedy stanoveny distribuční koeficienty frakcí II a III tak, aby celková výstupní koncentrace Fe co nejvíce odpovídala změřenému průběhu na výstupu z kolony. Toto porovnání je zachyceno na Obr. 99. Průběh migrace jednotlivých modelových frakcí porovnaných s experimentálně zjištěnými průběhy je zobrazen na Obr. 98. Výsledné modelové retardace jsou: pro frakci II – 86, resp. 250 pro hrubší frakci III. Na Obr. 98 je zobrazen modelový vývoj koncentrací Fe na výstupu z kolony až do doby ustálení výstupní koncentrace, což lze pozorovat v cca 260 pórovém objemu (zhruba 33 hodin od začátku experimentu).

#### 4.4.2 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> na lokalitě Piešťany při sanačním zásahu

Aby mohl být celý postup návrhu modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> na základě kolonových experimentů s reálnou horninou verifikován, bylo třeba ověřit získaný model na konkrétních datech z lokality. Pro toto ověření byla vybrána lokalita Piešťany, kde byla v roce 2005 provedena pilotní aplikace železných nanočástic. Její stručná charakteristika a popis numerického modelu lokality je uveden v kapitole 3.3 a v příloze. V rámci sanačních prací na

této lokalitě byl také vytvořen proudový a transportní model. Oba tyto modely pak byly použity při návrhu modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> při sanačním zásahu.

Modelové horninové prostředí je charakterizováno koeficientem filtrace  $1,94 \times 10^{-3}$  m/s a efektivní pórovitostí 0,22. Tyto hodnoty jsou ve velmi dobré shodě se vzorkem horniny použitým v kolonovém testu 14, u kterého byl měřením zjištěn koeficient filtrace  $1,63 \times 10^{-3}$  m/s a shodná efektivní pórovitost 0,22.

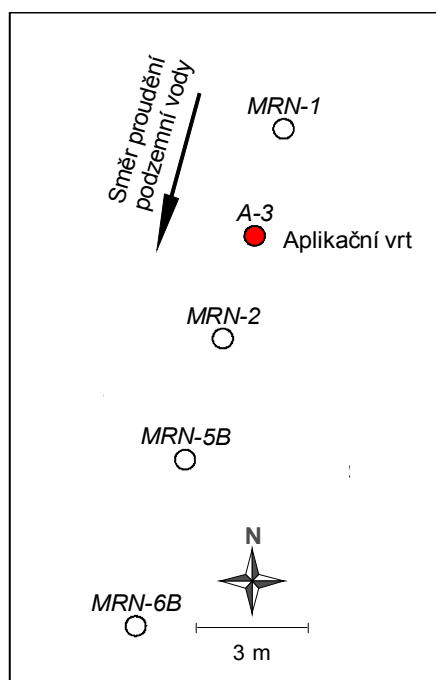
Pro model migrace nanoFe<sup>0</sup> byly použity parametry frakcí migrujícího nanoFe<sup>0</sup> z modelu kolony 14. Model tedy simuloval migraci tří frakcí bez vlivu agregace. Použité distribuční koeficienty jednotlivých frakcí jsou uvedeny v Tab. 31. Migrace nanoFe<sup>0</sup> na lokalitě byla modelově simulována ve čtyřech časových intervalech. První tři časové intervaly modelovaly zasáknutí železných nanočástic do horninového prostředí (dvoudenní přerušovanou aplikaci suspenze s nanoFe<sup>0</sup> do vrtu A-3, parametry aplikace jsou uvedeny v Tab. 6), ve čtvrtém intervalu pak byla modelována migrace nanočástic v časovém horizontu 3 měsíců. Tato doba byla dána délkou dostupných dat pocházejících z monitoringu lokality po aplikaci železných nanočástic. V Tab. 32 jsou uvedeny základní charakteristiky těchto časových intervalů. Vypočtené hladiny podzemní vody v ustáleném stavu a v režimu zasakování jsou prezentovány v příloze.

Číslo časového kroku	1	2	3	4
Délka [s]	10 800 (3 hod)	75 600 (21 hod)	25 200 (7 hod)	7 776 000 (3 měsíce)
Charakteristika	- aplikační vrt 0,56 L/s - nanoFe <sup>0</sup> 1 g/L (celkem 6 kg)	- neovlivněné proudění	- aplikační vrt 0,56 L/s - nanoFe <sup>0</sup> 1 g/L (celkem 14 kg)	- neovlivněné proudění

Tab. 32 Model migrace nanoFe<sup>0</sup> na lokalitě: délka simulačních period a jejich charakteristiky.

Vypočtené modelové výsledky migrace železných nanočástic byly porovnávány s daty reálně měřenými ve vrtech. Měření koncentrace celkového Fe v podzemní vodě bylo ve více časových krocích provedeno na vrtech A-3, MRN-1, MRN-2, MRN-5 a MRN-6. Při těchto porovnáních je nutno vzít v úvahu fakt, že při aplikaci na lokalitě byla pozorována rychlá sedimentace nejhrubší třetí frakce na dno pozorovacích vrtů. Při odběru vody z vrtů, při kterém byl použit statický odběr kvůli minimálnímu ovlivnění průběhu sanace, byly z tohoto důvodu ve vzorku přítomny pouze dvě jemnější frakce nanoželeza, které setrvávají ve vznosu. S měřeními koncentracemi celkového Fe byla tedy porovnávána pouze suma modelových

frakcí I a II. Toto srovnání je zachyceno na Obr. 101. Grafické výstupy modelu migrace  $\text{nanoFe}^0$  znázorňující plošnou migraci jednotlivých frakcí jsou uvedeny v příloze.



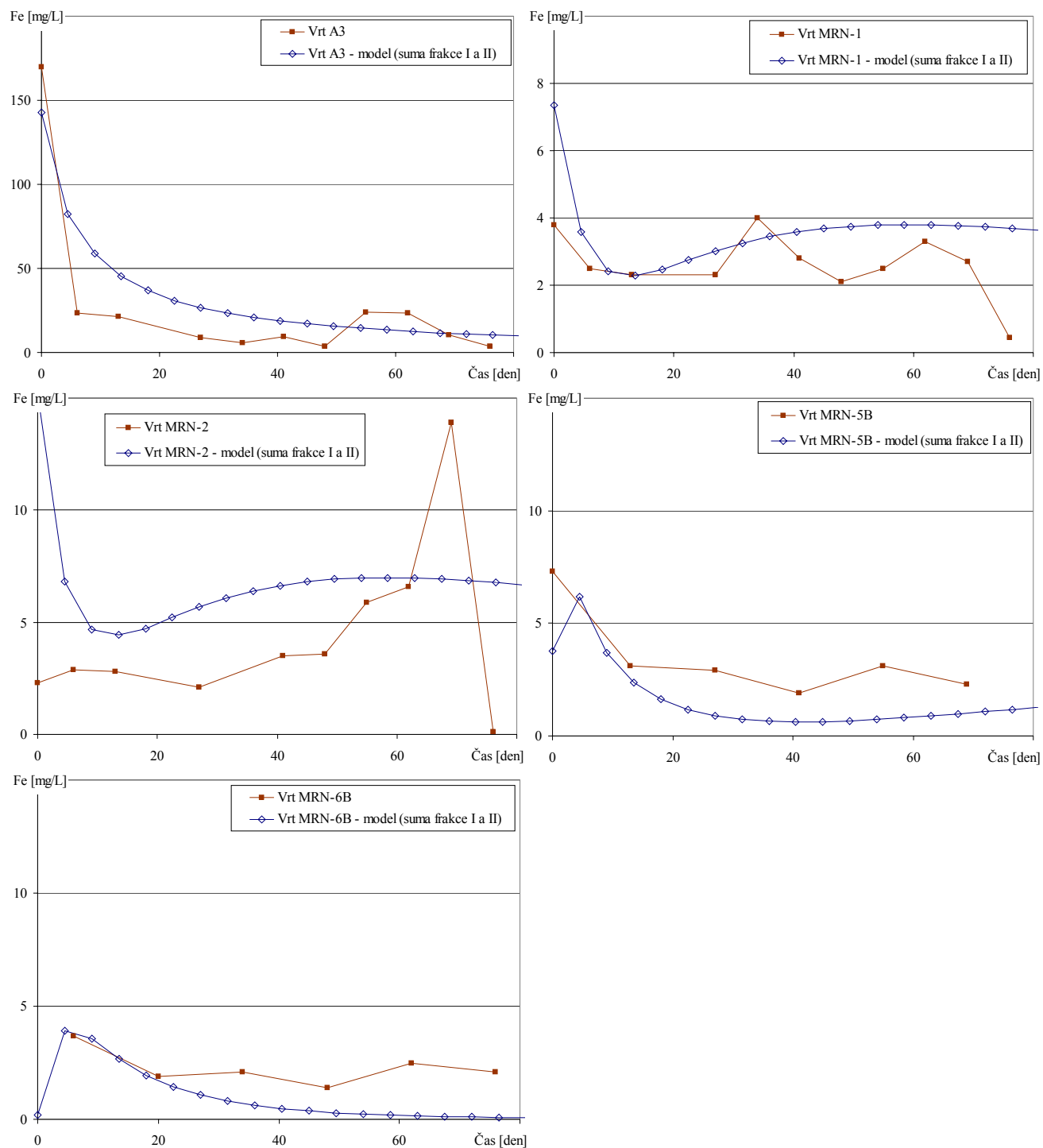
Obr. 100 Lokalita Piešťany: schéma aplikačního a pozorovacích vrtů pro aplikaci  $\text{nanoFe}^0$ .

Při porovnání modelových výsledků s praktickými měřeními na lokalitě lze pozorovat velmi dobrou shodu modelu s realitou. Prakticky ve všech vrtech lze pozorovat shodné trendy mezi modelovými a měřenými koncentracemi celkového Fe a hodnoty koncentrací se významně neliší. Mírné odlišnosti mohou být způsobeny:

- heterogenitami horninového prostředí na lokalitě, které nelze postihnout matematickým modelem, kdy při návrhu modelu jsou jako vstupní data použita bodová měření a modelové hodnoty vznikají jejich extrapolací;
- zjednodušeným matematickým modelem, kde se předpokládá nulová změna zastoupení jednotlivých frakcí a rychlá sedimentace nejhrubší frakce;
- nepřesnostmi při odběru vzorků a stanovení celkové koncentrace Fe.

Díky stáří použitého produktu a jeho relativní stabilitě z pohledu velikostní distribuce, kdy přes 85 % aplikovaného nanoželeza bylo ve formě nejhrubší frakce, byla tato úloha zjednodušena zanedbáním agregace frakcí. Budoucí použití tohoto modelu však s tímto počítá a modul RT3D tento jev simulovat umožňuje. Na modelu kolony byl vliv agregace simulován, avšak nebyly pozorovány výrazné odchylky od modelu bez agregace.

Získané výsledky vyznívají velmi pozitivně a ukazují na správnost celého postupu vytváření modelu migrace železných nanočástic konkrétním horninovým prostředím na základě kolonových testů s reálnou horninou z lokality.



Obr. 101 Porovnání měřených a modelových hodnot koncentrace celkového Fe ve vrtch.



#### **4.5 Navržená metodika kolonových experimentů zaměřených na migraci železných nanočástic**

Jedním z výsledků předkládané práce je návrh vhodné metodiky kolonových experimentů určených k testování migrace železných nanočástic horninovým prostředím. Navržená metodika byla s pozitivními výsledky testována v řadě kolonových experimentů, které byly v rámci této práce také provedeny. S ohledem na výsledky testů je tento postup kolonových experimentů vhodný pro porovnání různých typů železných nanočástic a hodnocení migrace konkrétního nanoFe<sup>0</sup> v reálné hornině při dimenzování sanačního zásahu (popř. ke zkoumání vhodnosti použití nanočástic nulmocného železa na dané lokalitě).

##### **4.5.1 Příprava horniny a měření základních geologických vlastností**

Prvním krokem přípravy kolonového testu je základní geologický popis vzorku horniny, který bude použit při experimentu. Pro jeho použití postačuje provést:

- i) síťovou analýzu;
- ii) měření efektivní pórovitosti (lze změřit při rozkládání kolony a vysoušení horniny);
- iii) měření hydraulické vodivosti horniny (opět lze provést po sestavení kolony - metodou proměnného hydraulického spádu).

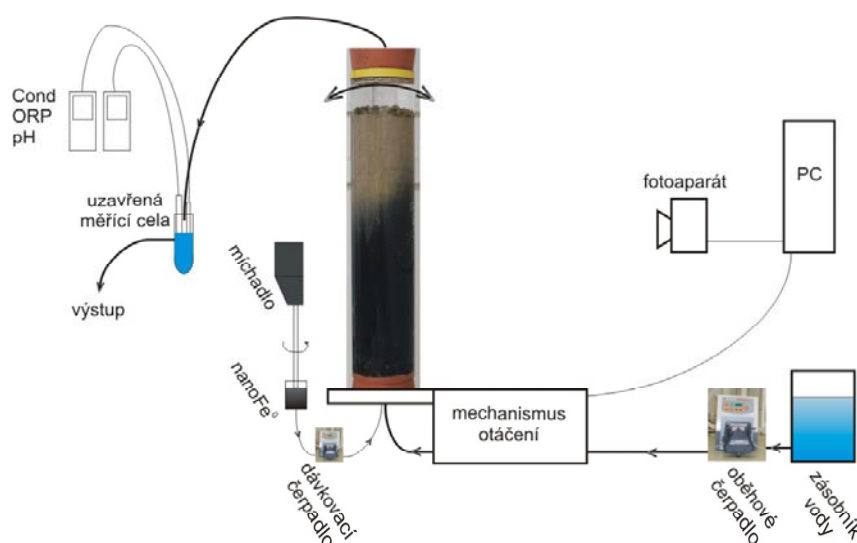
Zde je nutno zmínit, že každé horninové prostředí není vhodné pro aplikaci železných nanočástic. V prostředí s průlinovým charakterem bez preferenčních cest (puklin) s koeficienty filtrace nižšími než cca 10<sup>-6</sup> m/s (typicky s vyšším zastoupením jílu) nelze očekávat výraznější migraci dnes dostupného nanoFe<sup>0</sup>. V dnešní době komerčně dostupné produkty mají sice po dostatečné dispergaci velikostní distribuci částic na požadované úrovni 100 nm, avšak díky velké tendenci k agregaci rychle tvoří větší frakce, které mohou kolmatovat horninové prostředí. Lze však očekávat, že s rychlým vývojem vhodných modifikací železných nanočástic, který v dnešní době probíhá, bude nanoFe<sup>0</sup> svými migračními parametry velmi blízké roztokům a bude jich možno využít i v prostředí s horší propustností.

##### **4.5.2 Sestavení kolony**

Před sestavením kolony je nutno si zodpovědět otázku, jak velká by kolona měla být? Z pohledu dostatečné reprezentativnosti vzorku horniny a minimalizace stěnových efektů je žádoucí, aby kolona byla co možná největší. Malé heterogenity, kterým se při použití reálného

vzorku nelze vyhnout, pak mají na celé měření menší negativní dopad. Při zvětšování kolony je však nutné mít na paměti to, že s rostoucí velikostí vzorku horniny rostou i nároky na ostatní materiál (velikosti čerpadel, množství dostupného vzorku  $\text{nanoFe}^0$ , spotřeba vody, atd.). Velikost vzorku horniny je tedy kompromisem mezi dostatečnou vypovídací hodnotou testu a finančními, popř. personálními možnostmi.

V rámci této práce bylo testováno několik různých velikostí kolon. Jako optimální se ukázalo být použití skleněného válce s délkou 34 cm a vnitřním průměrem 7 cm. Další popis metodiky kolonových testů bude tedy vztažen k tomuto uspořádání, které je také zobrazeno na Obr. 102.



Obr. 102 Metodika kolonových experimentů – blokové schéma.

Aby se předešlo při plnění kolony vzniku heterogenit, je vhodné plnit kolonu zcela saturovaným vzorkem horniny. Připravená hornina je tedy zcela ponořena do vody a dostatečně promíchána tak, aby byl odstraněn veškerý vzduch. Před samotným plněním je třeba umístit na dno kolony šterkový filtr (do výšky cca 1–2 cm). V našem případě se osvědčil šterk s velikostí zrn 4–8 mm. Pokud by pro testy byla použita hornina s jemnějšími částicemi, lze použít dvojitý filtr, vytvořený z 1 cm šterku a 1 cm hrubšího písku (velikost zrn 0,5–2 mm). Na tento filtr je pak aplikována saturovaná směs horniny.

Po naplnění kolony horninou, uzavření skleněného válce a připojení hadiček zajišťujících průtok vody od čerpadel je vhodné ponechat kolonu se zapnutým oběhovým čerpadlem tak, aby se ustálilo prostředí v koloně. Během této doby se také odplaví z kolony drobné nečistoty, které mohou být v hornině přítomny. Aby mohla být kolona použita pro simulaci migrace  $\text{nanoFe}^0$ , je při jejím vertikálním umístění nutno zachovat směr proudění vody proti gravitaci.

Větší částice vznikající v důsledku agregace tak mohou volně sedimentovat na dno kolony, kde nepředstavují překážku v migraci dalším částicím.

Po ustálení proudění kolonou lze provést měření hydraulické vodivosti horniny metodou proměnného hydrostatického spádu. Tato metoda je popsána v kapitole 2.5.

Shrnutí:

- Směr proudění proti gravitaci.
- Štěrkový filtr ve spodní části kolony.
- Plnění zcela saturovanou horninou.
- Ustálení proudění.

#### 4.5.3 Stopovací zkoušky

Stopovací testy slouží k získání základních informací o proudění vody kolonou. Jejich principům a provedení je věnována kapitola 3.2.3. Z pohledu popsání vlastností kolony je nutné zmínit, že pomocí stopovacích zkoušek lze jednoduše určit pórový objem kolony, tzn. celkový objem vody v kolonovém systému (včetně vody v přípojných hadičkách a průtočných měřicích celách). Další využití výsledků stopovacích zkoušek spočívá v možnosti kalibrace numerického modelu kolony (viz kalibrace disperze modelu kolony v kapitole 4.4.1).

V principu lze provést dva typy stopovacích zkoušek: i) jednorázová aplikace koncentrované dávky stopovače; ii) kontinuální dávkování stopovače. Obě mají své výhody i nevýhody, aplikace jednorázové dávky je jednoduchá a nenáročná na provedení, kontinuální test lze pak s výhodou velmi jednoduše využít ke kalibraci numerického modelu kolony. S ohledem na relativní časovou nenáročnost těchto testů je tedy vhodné provést obě tyto zkoušky a získat tak vzájemně porovnatelná data.

Shrnutí:

- Stopovací zkouška pomocí jednorázové koncentrované dávky stopovače.
- Stopovací zkouška kontinuálním dávkováním stopovače.
- Určení pórového objemu.

#### 4.5.4 Metoda aplikace nanoFe<sup>0</sup>

Metoda dávkování železných nanočástic do kolony vychází ze způsobu aplikace nanoFe<sup>0</sup> při sanačním zásahu. NanoFe<sup>0</sup> jsou pomocí čerpadel aplikovány ve vodné suspenzi přímo do horninového prostředí, koncentrace v dávkovací suspenzi jsou v řádech 1<sup>1</sup> g/L. Intenzita zasakování je dána vlastnostmi horninového prostředí (jeho propustností), popř. je možno

aplikaci podpořit tlakovým zásakem (tzv. „direct push“ metoda [49]). Tomuto principu odpovídá i aplikace nanoFe<sup>0</sup> při kolonových testech. Blokové schéma systému dávkování je zachyceno na Obr. 102. Do proudu vody, který zajišťuje oběhové čerpadlo, je pomocí dávkovacího čerpadla aplikována z promíchávané zásobní nádoby suspenze s nanoFe<sup>0</sup>. Vzhledem k celkovému času experimentu a době, po kterou suspenze zůstává v nádobě, nelze míchadlo v systému vynechat. Při jeho vynechání by docházelo ve větší míře k agregaci a sedimentaci nanoFe<sup>0</sup>, což by narušilo celý test.

V průběhu celého experimentu je vhodné měřit základní fyzikálně-chemické parametry výstupní vody (ORP, pH, Cond), popř. dokumentovat postup migrace. V našem případě bylo pro vizuální záznam migrace zkonstruováno speciální zařízení umožňující dokumentovat postup migrace nanoFe<sup>0</sup> celým objemem kolony. Dalším důležitým sledovaným parametrem je koncentrace celkového Fe ve výstupní vodě. Vzhledem k tomu, že není dostupná jednoduchá a levná metoda, která by mohla kontinuálně zaznamenávat celkovou koncentraci Fe ve vodě, je nutno odebírat vzorky výstupní vody. V těchto je následně okyselením rozpuštěno přítomné Fe a změřena jeho koncentrace. Odběr vzorků je vhodné provádět po každém pórovém objemu. V každém takto odebraném vzorku výstupní vody lze, pokud to technické vybavení laboratoře umožňuje, provést navíc měření velikostní distribuce přítomných částic. To může opět přinést důležité informace o průběhu migrace. S ohledem na reaktivitu nanoFe<sup>0</sup> je nutné provést případné měření velikostní distribuce částic okamžitě po odebrání vzorku. Posledním parametrem, který je nutno při testu měřit, je celkové množství dávkovaného nanoFe<sup>0</sup>, aby mohla být určena celková bilance Fe. Vzhledem k obtížnému postupu jeho dávkování do zásobní suspenze je třeba opět odebírat vzorky zásobní suspenze, ve kterých je po rozpuštění přítomného Fe změřena jeho celková koncentrace.

Shrnutí:

- Aplikace nanoFe<sup>0</sup> z promíchávané zásobní suspenze pomocí dávkovacího čerpadla.
- V průběhu testu kontinuální měření fyzikálně-chemických parametrů ve výstupní vodě z kolony.
- Vizuální záznam migrace kolonou.
- Odebírání vzorků výstupní vody pro měření celkové koncentrace Fe, popř. měření velikostní distribuce přítomných částic.
- Měření celkového množství aplikovaného nanoFe<sup>0</sup> (společně s celkovým množstvím Fe ve výstupní vodě lze určit celkovou bilanci Fe).

#### 4.5.5 Měření koncentrace celkového Fe v koloně

Během provedených experimentů se jako nejpřesnější způsob měření Fe v koloně ukázalo zmrazení celé kolony (bez vypouštění vody) a rozřezání zmrzlého válce na vzorky. V odebraných vzorcích horniny je následně změřena celková koncentrace Fe. Tímto způsobem je tak přesně určeno množství Fe, které zůstalo v koloně a lze velmi jednoduše dojít k celkové bilanci Fe (bez ovlivnění chyb způsobených případným vypouštěním a odebíráním horniny z válce kolony). Při tomto postupu je třeba nezapomenout na měření pozad'ové koncentrace Fe v hornině.

Shrnutí:

- Po ukončení testu zmrazení celé kolony včetně vody.
- Rozřezání kolony na vzorky a měření koncentrace celkového Fe ve vzorcích horniny.
- Měření koncentrace celkového Fe pozadí.

## 5 ZÁVĚR

Kapitola shrnuje nejdůležitější výsledky předložené práce. Tyto výsledky lze rozdělit do čtyř skupin.

Třepací zkoušky mají z pohledu práce spíše doplňující charakter, jejich hlavním cílem bylo ověřit změny fyzikálně-chemických parametrů při sledování reakcí nanoželez a možnosti jejich využití při monitorování migrace  $\text{nanoFe}^0$  v horninovém prostředí. Další třepací testy byly zaměřeny na sledování rychlosti odbourávání CHC v závislosti na koncentraci různých typů nanoželez.

Měření velikostní distribuce nanočástic ukázalo na rozdíly chování jednotlivých typů  $\text{nanoFe}^0$ , na různou rychlost aglomerace a konečnou velikostní distribuci. Obecně lze konstatovat, že z prvotní mono-modální velikostní distribuce se časem vytvářejí tři velikostní frakce nanočástic o velikosti cca: 100 nm, 500 nm a prvních jednotek  $\mu\text{m}$ . Tato velikostní distribuce byla také identifikována při kolonových testech.

Vlastní kolonové testy tvořily těžiště práce. Uspořádání experimentů byla různě modifikována tak, aby mohly být kolonové testy co nejlépe využitelné pro porovnání různých typů nanoželez a posouzení vlastního průběhu migrace  $\text{nanoFe}^0$  kolonou. Výsledkem je identifikace tří velikostních frakcí migrujícího nanoželeza včetně jejich retardace.

Matematický model vychází z nezávislé migrace tří velikostních frakcí nanočástic. Zastoupení a retardace jednotlivých frakcí byly určeny z kolonových testů a použity k popisu migrace při reálné pilotní aplikaci. Zde byly porovnány změřené a vypočtené koncentrace celkového Fe bez nutnosti dodatečné kalibrace modelových parametrů. Výsledkem je velmi dobrá shoda modelu s reálnými měřeními.

### 5.1 Třepací testy

Pro všechny provedené třepací testy zaměřené na ověření a popis rozkladu CHC pomocí  $\text{nanoFe}^0$  byl pozorován výrazný pokles koncentrací CHC v důsledku aplikace nanoželeza. Hlavním měřeným fyzikálně-chemickým parametrem, který velmi dobře vystihuje chování nanoželeza a jeho vliv na okolí, je oxidačně-redukční potenciál. Po aplikaci  $\text{nanoFe}^0$  byl u všech vzorků naměřen jeho pokles, přičemž velikost tohoto poklesu byla závislá na reaktivitě použitého nanoželeza. Toto lze dobře využít při aplikacích na lokalitách, kde je možné ORP

jednoduše měřit a monitorovat tak chování nanoželeza v podzemí. V případě monitorování pH je nutno pro popis jeho chování použít složitější model než v případě ORP. V systému voda+nanoželezo lze pozorovat růst pH v důsledku redukce vody na vodík a ionty  $\text{OH}^-$  v závislosti na koncentraci  $\text{nanoFe}^0$ . V systému, který navíc obsahuje zeminu, lze v počátku po aplikaci pozorovat růst pH stejně jako ve vodném systému, který je následován poklesem až do mírně kyselé oblasti. Toto je pravděpodobně způsobeno reakcí se zeminou.

Z pohledu vlivu koncentrace  $\text{nanoFe}^0$  na rychlost rozkladu CHC byl pozorován takřka lineární růst rychlosti rozkladu CHC s rostoucí koncentrací nanoželeza. Velikost oblasti lineárního růstu závisí na typu použitých nanočástic. Obecně lze říci, že toto platí pro koncentrace do cca 3 g/L. Od určité koncentrace  $\text{nanoFe}^0$  je možné pozorovat zpomalování růstu rychlosti reakce až do oblasti nasycení, kde již další zvyšování koncentrace nanoželeza nevede k žádnému podstatnému zvýšení reakční rychlosti. Tento jev byl pozorován ve větší či menší míře pro sumu CHC u všech experimentů.

Při třepacích experimentech byly testovány tři druhy nanoželeza, u kterých byly pozorovány různé průběhy reakcí. Nanoželezo TODA a ZHP\_16 mění podstatně méně rychlost reakce s rostoucí koncentrací oproti nanočásticím typu Zhang, u kterých lze pozorovat výrazné změny reakčních rychlostí. V porovnání s ostatními dvěma testovanými druhy nanočástic dosahuje ZHP\_16 výrazně nižších reakčních rychlostí. Zajímavá je vyšší účinnost „Zhanga“ na rozklad DCE v případě jeho smíchání i se zeminou. To může být způsobeno tím, že dojde v menší míře k jeho agregaci a reakční vlastnosti jsou tak zachovány po dostatečně dlouhou dobu.

## **5.2 Měření velikostní distribuce železných nanočástic a jejich povrchového náboje**

Měření velikostní distribuce bylo provedeno pro dva typy železných nanočástic: TODA RNIP-10E a olomoucké 25S. Měření bylo potvrzeno velikost obou typů nanoželeza v řádech  $100^1$  nm a značná závislost velikostní distribuce částic na jejich koncentraci v suspenzi.

Olomoucké nanoželezo 25S dosahovalo jiných výsledků než japonské RNIP-10E, a to jak z pohledu velikostní distribuce částic, tak jejich stability v čase. Ve vzorcích, které byly změřeny ihned po desintegraci aglomerátů v ultrazvukové lázni, byla vždy detekována pouze jedna frakce velikostní distribuce nanočástic. Pro nanoželezo 25S byla tato frakce pro první tři připravené koncentrace (5, 10, 100 mg/L) na úrovni 100 nm, čtvrtá nejvyšší koncentrace (300 mg/L) měla tuto první frakci již 500 nm. Japonské nanoželezo RNIP-10E mělo velikost

této frakce na úrovni 100 nm pouze pro první dvě měřené koncentrace (1, 10 mg/L), pro zbylé dvě koncentrace (100, 300 mg/L) již byla tato frakce na úrovni 500 nm. U všech vzorků bylo možné pozorovat agregaci částic a postupem času bylo možné detekovat větší částice, které sedimentovaly na dno měřící cely. Částečně lepších výsledků dosahovalo nanoželezo 25S, u kterého bylo možné během měření pozorovat převážně 2 frakce, přičemž třetí frakce se objevuje výjimečně.

Obecně lze říci, že provedená měření velikostní distribuce ukazují na existenci tří základních frakcí v zasáknuté suspenzi, kdy z jemnější výchozí frakce postupnou agregací vznikají frakce hrubší. První frakce je tvořena nejmenšími částicemi na úrovni 100 nm, druhá frakce již dosahuje cca 500 nm, třetí největší frakce je tvořena velkými agregáty na úrovni  $1^1 \mu\text{m}$ . Lze předpokládat velmi dobrou migraci první nejmenší frakce a částečně horší migraci druhé frakce (podle hydrogeologických poměrů na lokalitě). U třetí největší frakce bude migrace s ohledem na její velikost probíhat velmi omezeně a spíše bude díky těmto největším částicím docházet k ucpávání pórů horniny a postupnému omezování migrace menších částic.

### 5.3 Kolonové testy

Provedené kolonové testy zaměřené na migraci železných nanočástic představují těžiště této práce. Během práce na kolonových experimentech byla vytvořena metodika vhodná pro testování migrace železných nanočástic reálným horninovým prostředím. Tato metodika byla v řadě experimentů otestována s pozitivními výsledky a je jedním z výsledků této disertační práce.

Provedené kolonové testy lze shrnout do tří etap:

První etapa testů byla zaměřena na samotné ověření migrace železných nanočástic horninovým prostředím. Pro tyto testy byla použita reálná zemina (jádra vrtů) získaná při vrtných pracích na lokalitě Kuřívody. Byla použita vertikální konfigurace kolon s promýváním ve směru gravitace. Výsledky těchto testů byly poměrně negativní. Byla zjištěna migrace  $\text{nanoFe}^0$  maximálně v  $1^1 \text{ cm}$ , a to převážně vytvořenými preferenčními cestami (puklinami). Většina aplikovaného  $\text{nanoFe}^0$  sedimentovala ve formě větších agregátů z volné hladiny na povrch kolon, který následně ucpávala a tím znemožňovala další migraci.

V druhé etapě kolonových testů bylo zachováno vertikální upořádání kolon, byl však změněn směr promývání na směr proti gravitaci. Tím bylo zamezeno ucpávání povrchu kolon většími agregáty, které tak mohly sedimentovat na dno kolony, kde již nepředstavovaly



překážku v další migraci. Tato změna přiblížila testy praktické aplikaci nanoFe<sup>0</sup>, kdy je na lokalitě vodná suspenze železných nanočástic aplikována do vrtů a tvořící se větší agregáty mohou sedimentovat na dno vrtu. Další změnou bylo použití jednoho druhu křemičitého písku, čímž se zvýšila opakovatelnost testů. V této konfiguraci bylo také testováno použití reálných vzorků hornin, a to s pozitivními výsledky migrace nanočástic.

Ve třetí etapě byla zachována ověřená konfigurace s vertikálním umístěním kolony promývané proti směru gravitace s kontinuálním dávkováním suspenze pomocí čerpadla. Malá změna oproti předchozím testům spočívala v použití menší kolony, čímž byly zmenšeny nároky na materiál. Další vylepšení spočívalo v dokumentování průběhu migrace nanočástic kolonou pomocí systému umožňujícího záznam migrace celým objemem kolony. Tato konfigurace také odpovídá popsané navržené metodice kolonových testů vhodné pro testování migrace v reálných horninách.

Ve třetí etapě kolonových testů byly také provedeny zkoušky zaměřené na popis migračních vlastností tří typů olomouckého nanoFe<sup>0</sup> lišících se povrchovou modifikací, přičemž výsledky byly navíc porovnány s komerčním produktem TODA RNIP-10E. Také na základě těchto pozitivních výsledků s nanoFe<sup>0</sup> NANO IRON s povrchovou modifikací Tweenem 80 byla tato látka vybrána pro účely povrchové modifikace při komerční výrobě produktu 25S.

V poslední fázi kolonových experimentů byl proveden test s reálnou horninou z lokality Piešťany. Výsledky tohoto experimentu byly použity při návrhu modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> a modelu migrace při pilotní aplikaci nanoFe<sup>0</sup> na lokalitě Piešťany.

#### **5.4 Numerické modelování migrace nanoFe<sup>0</sup>**

Cílem numerického modelování bylo vytvořit modelový nástroj jednoduše použitelný pro modelování migrace železných nanočástic horninovým prostředím na základě výsledků kolonových testů s horninou z dané lokality. Tomuto cíli také odpovídá zvolený software Processing Modflow Pro, který je široce rozšířen a používán pro návrh hydrogeologických modelů.

V první fázi řešení modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> byl na základě výsledků kolonového experimentu s horninou z lokality Piešťany vytvořen numerický model migrace nanoželeza kolonou. S ohledem na stáří vzorku nanoželeza, a tedy malé zastoupení jemných frakcí (cca 10 %), byla v modelu zanedbána agregace jemných částic, i když by to použitý nástroj v

případě potřeby jednoduše umožňoval (pomocí kinetiky prvního řádu lze definovat přechody mezi jednotlivými frakcemi – postupnou agregací). Model byl tedy řešen pro tři samostatné látky (3 frakce), přičemž hlavním cílem bylo identifikování retardace jednotlivých frakcí.

Aby mohl být celý postup návrhu modelu migrace nanoFe<sup>0</sup> na základě kolonových experimentů s reálnou horninou verifikován, bylo třeba ověřit získaný model na konkrétních datech z lokality. Pro toto ověření byla vybrána lokalita Piešťany, kde byla v roce 2005 provedena pilotní aplikace železných nanočástic. V numerickém modelu této lokality byl simulován sanační zásah spočívající v zasáknutí 20 kg nanoFe<sup>0</sup> a následná migrace nanočástic. Pro parametry transportního modelu byly použity parametry získané při návrhu modelu kolony.

Při porovnání modelových výsledků s praktickými měřeními na lokalitě lze pozorovat velmi dobrou shodu modelu s realitou. Prakticky ve všech vrtech lze pozorovat shodné trendy mezi modelovými a měřenými koncentracemi celkového Fe a hodnoty koncentrací se významně neliší. Mírné odlišnosti padají na vrub: heterogenitám horninového prostředí na lokalitě, které nelze postihnout matematickým modelem; zjednodušenému matematickému modelu, kde se předpokládá nulová změna zastoupení jednotlivých frakcí a rychlá sedimentace nejhrubší frakce; a nepřesnostem při odběru vzorků a stanovení celkové koncentrace Fe.

Tyto výsledky vyznívají velmi pozitivně a ukazují na správnost celého postupu návrhu modelu migrace železných nanočástic konkrétním horninovým prostředím na základě kolonových testů s reálnou horninou z lokality. V budoucnu bude model ověřen a použit na dalších lokalitách v rámci prováděných pilotních experimentů či sanačních prací.

## LITERATURA

- [1] NOSEK, J., KVAPIL, P., ČERNÍK, M.: *Aplikace moderních sanačních metod pro in-situ sanace na lokalitě Kuřívody*. Sanační technologie IIX, Uherské Hradiště 2005, Czech Republic.
- [2] MATĚJŮ, V., a kolektiv: *Kompendium Sanační technologie*, Ekomonitor, 2005, Czech Republic, ISBN 80-86832-15-5.
- [3] KVAPIL, P.: *Etapová zpráva za rok 2006 o sanaci lokality Kuřívody*, Aquatest a.s., Praha, Czech Republic.
- [4] WEST, O.R., CLINE, S.R., SIEGERST, R.L., HOUK, T.C., HOLDEN, W.L., GARDNER, F.G., SCHLOSSER, R.M.: *A field-scale test of in situ chemical oxidation through recirculation*. Proc. Spektrum '98 International Conference on Nuclear and Hazardous Waste Management. Denver, Colorado 1998.
- [5] YAN, Y.E., SCHWARTZ, F.W.: *Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate*. Journal of Contaminant Hydrogeology 1999, 37:343-365.
- [6] ČERNÍK, M.: *Použití nanočástic elementárního železa pro redukce kontaminantů in-situ*, Habilitační práce, Technická univerzita v Liberci 2006, Czech Republic.
- [7] ČERNÍK, M., KVAPIL, P., PUPEZA, M.: *Reductive dechlorination of CHCs in fractured enhanced by lactates and Fe(0) nano-particles*, In proceedings of ECOR 2, Göttingen, Germany, 2005.
- [8] HORÁKOVÁ, D.: *Bioremediace*. Masarykova univerzita, Brno, ČR 2006.
- [9] ISALOU, M., SLEEP, E.B., LISS, N.S.: *Biodegradation of High Concentrations of Tetrachloroethene in a Continuous Flow Column System*. Environ. Sci. Technol., 1998, 32 (22), 3579-3585.
- [10] AQUATEST a.s.: *Roční zpráva o sanaci lokality Kuřívody*. Praha.2006.
- [11] AQUATEST a.s.: *Roční zpráva o sanaci lokality Kuřívody*. Praha 2005.
- [12] NAKASHIMA, M., WU, X., OKADA, R.: *Enhanced bioremediation of a site in Japan contaminated with chlorinated solvents using HRC injection*. Accelerated Bioremediation with Slow Release Electron Donors and Electron Acceptors. Selected Battelle Conference Papers 2001-2002.
- [13] GAVASKAR, A. R.; GUPTA, N.; SASS, B. M.; JANOSY, R. J.; O'SULLIVAN, D.: *Permeable barriers for groundwater remediation – design, construction, and monitoring*. Battelle Press, USA 1998, ISBN 1-57477-036-5.
- [14] SWEENEY, K.H.: *The Reductive Treatment of Industrial Wastewaters: I. Process Description*. American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, 1981, 77(209): 67-71.
- [15] SWEENEY, K.H.: *The Reductive Treatment of Industrial Wastewaters: II. Process Description*. American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, 1981, 77(209): 72-88.
- [16] SENZAKI, T.; KUMANGAI, Y.: *Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: Treatment of 1,1,2,2-Tetrachlorethane with iron powder*. Kogyo Yosui, Japan 1988.

- [17] SENZAKI, T.; KUMANGAI, Y.: *Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: II. treatment of Tetrachlorethane with iron powder.* Kogyo Yosui, Japan 1988.
- [18] REYNOLDS, G. W.; HOFF, J. T.; GILLHAM, R. W.: *Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater.* *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24(1): 135-142.
- [19] GILLHAM, R. W.: *Cleaning halogenated contaminants from groundwater.* U.S. Patent No. 5,266,213, Nov.30, 1993.
- [20] AQUATEST a.s.: *Roční zpráva o sanaci lokality Spolchemie.* Praha, 2005.
- [21] NOSEK, J.: *Testování numerického modelování podzemní těsnící stěny s reaktivní bariérou.* AQUATEST a.s., ČR, 2008.
- [22] ZHANG, W.-X.: *Nanoscale iron particles for environmental remediation.* *J. Nanopart. Res.* 2003, 5, 323-332.
- [23] REJMAN, M.: *Studium a modelování migrace a reakcí nanoželeza v horninovém prostředí,* Bakalářská práce, Technická univerzita v Liberci 2006, Czech Republic.
- [24] KŘIKLAVOVÁ, L.: *Možnosti použití kombinované reduktivní metody laktát-nanoželezo pro sanaci chlorovaných uhlovodíků,* Ročníkový projekt, Technická univerzita v Liberci 2006, Czech Republic.
- [25] STUMM, W., MORGAN, J.J.: *Aquatic chemistry, Chemical equilibria and rates in natural waters.* J. Wiley & Sons, 1995.
- [26] [www.nanoiron.cz](http://www.nanoiron.cz) (web společnosti NANO IRON s.r.o., duben 2009).
- [27] CHOE, S., CHANG, Y-Y., HWANG, K-Y., KHIM, J.: *Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron.* *Chemosphere* 41 2000, 1307-1311.
- [28] FILS, J.: *Stress corrosion cracking of structural steels in nitrate solutions.* In: FLIS, J. (Ed.), *Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena. Materials Science Monographs,* Elsevier 1991, Amsterdam, vol. 59, pp. 57-94.
- [29] SIANTAR, D.P, SCHREIER, C.G., CHOU, C.S., MARTIN, R.: *Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts.* *Wat. Res.* 30, 2315-2322, 1996.
- [30] NOWAK, P., KOZIOL, B.: *On the rest potential of pyrite electrode in oxygen-free solutions of iron (II) sulfate.* *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2002, 36 77-88.
- [31] CORD-RUWISCH, R., WIDDEL, F.: *Corroding iron as a hydrogen source for sulphate reduction in growing cultures of sulphate-reducing bacteria.* *Applied Microbiology and Biotechnology,* Springer-Verlag 1986.
- [32] ČERNÍK, M. a kol.: *Geochemie a remediací důlních vod.* AQUATEST a.s., Praha 2008.
- [33] ARNOLD, W.A., ROBERTS, A.L.: *Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles.* *Environmental Science and Technology* 34(9), str.1794-1805, 2000.
- [34] GROLIMUND, D., ELIMELECH, M., BORKOVEC, M., BARTMETTLER, K., KREZTSCHMAN, R., STICHER, H.: *Transport of in Situ Mobilized Colloidal Particles in Packed Soil Columns.* *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32 (22), 3562-3569.

- [35] NURMI, J. T., TRATNYEK, P. G., SARTHY, V., BEAR, D. R., AMONETTE, J. E., PECHE, K., WANG, C., LINEHAN, J. C., MATSON, D. W., PENN, R. L., DRIESSEN, M. D.: *Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics*. *Environ. Sci. Technol.*; (Article); 2005; 39(5); 1221-1230.
- [36] ŠVÁB, M., NOVÁKOVÁ, T., MÜLLEROVÁ, M., ŠUBRT, J., ZÁVĚTA, K., GRAGOROVÁ, E.: *Některé poznatky z charakterizace „nano“ železa*, Sborník konference Sanační technologie XI, Třebíč 2008, Czech Republic.
- [37] PHENRAT, T., SALEH, N., SIRK, K., TILTON, R., LOWRY, G.: *Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersion*, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 284-290.
- [38] NOVÁK, J., et al.: *Fyzikální chemie II: skripty. 1st ed.* VŠCHT v Praze, 2001. ISBN 80-7080-436-X.
- [39] KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Výzkum transportu povrchově aktivních směsí nanoželeza*. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi, Žďár nad Sázavou, ČR, 8.-9.10. 2008. ISBN 978-80-86832-37-1.
- [40] QUINN, J., GEIGER, C., CLAUSEN, C., BROOKS, K., COON, C., O'HARA, S., KRUG, T., MAJOR, D., YOON, W.S., GAVASKAR, A., HOLDSWORTH, T.: *Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron*. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (5), 1309-1318.
- [41] QUINN, J., et. al.: *Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron*. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (5), pp 1309–1318.
- [42] ELLIOT, D. W.; ZHANG, W.: *Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment*. *Environmental Science & Technology* 2001 35 (24), 4922-4926.
- [43] *MSE - prezentace*, 2007.
- [44] ZHANG, W.X., WANG CH.B., LIEN, H.L.: *Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles*. *Catalysis Today* Volume 40, Issue 4, 14 May 1998, Pages 387-395.
- [45] ZHANG, Y.; Li, T; JIN, Z.; WANG, W.: *Synthesis of nanoiron by microemulsion with Span/Tween as mixed surfactants for reduction of nitrate in water*. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 2007, 1 (4), 466-470.
- [46] ELLIOTT, D., ZHANG, W.X.: *Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment*. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(24): 4922-4926.
- [47] *Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet*. United States Environmental Protection Agency 2008. EPA 542-F-08-009.
- [48] AQUATEST a.s.: *Opatření vedoucí k nápravě starých ekologických zátěží v areálu společnosti Spolchemie a.s. Ústí nad Labem*. Souhrnná zpráva za rok 2003.
- [49] ČERNÍK, M., LACINOVÁ, L., HRABÁK, P., NOSEK, J.: *Kar-box s.r.o. Hořice v Podkrkonoší – pilotní zkoušky*. Technická univerzita v Liberci, 2008.
- [50] TODA KOGYO CORP. ONODA PLANT, B: *Bezpečnostní list produktu RNIP-10E*. Japan 2008.
- [51] FILIP, J., ZBOŘIL, R., SCHNEEWEISS, J., ZEMAN, J., ČERNÍK, M., KVAPIL, P., OTYEPKA, M.: *Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite*. *Environmental Science & Technology* 41(12)4367–4374, 2007.

- [52] BLAUCH, D.: *Chemistry experiments and excercises*, <http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/index.html>, Davidson College 2001, USA.
- [53] PITTER, P.: *Hydrochemie*, vydavatelství VŠCHT, Praha 1999, ISBN 80-7080-340-1.
- [54] MOTL, L., ZAHRADNÍK, M.: *Pěstujeme lineární algebru*. Karolinum, Praha, 1997.
- [55] DANIELSON, R.E., SUTHERLAND, P. L.: "Porosity," in *Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods*, 2nd ed. 1986, American Society of Agronomy, Inc., and Soil Science Society of America, Madison, Wis., pp. 443-462.
- [56] ŠIMEK, J., HOLOUŠOVÁ, T.: *Mechanika zemin a zakládání staveb*. Skripta. Praha, vyd. ČVUT, 1996.
- [57] SALEH, N., KIM, H.-J., PHENRAT, T., MATYJASZEWSKI, K., TILTON, R. D., LOWRY, G. V.: *Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe<sup>0</sup> Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns*. Environ. Sci. Technol. 42 (9): 3349-3355; 2008.
- [58] *Zetasizer Nano – příručka uživatele*, Malvern Instruments, 2007, UK.
- [59] KUHN, T.L., BOJESSEN, A., TIMMERMANN, L., NIELSEN, M.M., MORUP, S.: *Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles*. J. Phys.: Condens. Matter 2002, 14, 13551-13567.
- [60] EBART, M., KBER, R., PARBS, A., PLAGENTZ, V., SCHFER, D., DAHMKE, A.: *Assessing Degradation Rates of Chlorinated Ethylenes in Column Experiments with Commercial Iron Materials Used in Permeable Reactive Barriers*. Environ. Sci. Technol., 2006, 40 (6), 2004-2010.
- [61] ROH, Y., LEE, S.Y., ELLESS, M.P.: *Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers*. Environmental Geology 40 (1-2) December, 2000. springer-Verlag.
- [62] ČERNÍK, M.; LACINOVÁ, L.; NOSEK, J.: *Škoda Plzeň – kolonové experimenty zaměřené k určení mocnosti železné náplně PRB*. Zpráva z průběhu laboratorních testů, Technická univerzita v Liberci 2007, Czech Republic.
- [63] ZHAN, J., ZHENG, T., PIRINER, G., DAY, C., MCPHERSON, G.L., LU, Y., PAPADOPOULOS, K., JOHN, V.J.: *Transport Characteristics of Nanoscale Functional Zerovalent Iron/Silica Composites for in Situ Remediation of Trichloroethylene*. Environ. Sci. Technol., 2008, 42 (23), 8871-8876.
- [64] KANEL, S.R., NEPAL, D., MANNING, B., CHOI, H.: *Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation*. J Nanopart Res., 2006, DOI 10.1007/s11051-007-9225-7.
- [65] SALEH, N., KIM, H.J., PHENRAT, T., MATYJASZEWSKI, K., TILTON, R.D., LOWRY, V.: *Ionic Strength and Composition Affect the Mobility of Surface-Modified Fe<sup>0</sup> Nanoparticles in Water-Saturated Sand Columns*. Environ. Sci. Technol., 2008, 42 (9), 3349-3355.
- [66] LECOANTE, H.F., BOTTERO, J.Y., WIESNER, M.R.: *Laboratory Assessment of the Mobility of Nanomaterials in Porous Media*. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 5164-5169.
- [67] HYDUTSKY, B.W., MACK, E.J., BECKERMAN, B.B., SKLUZACEK, J.M., MALLOUK, T.E.: *Optimization of Nano- and Microiron Transport through Sand Columns Using Polyelectrolyte Mixtures*. Environ. Sci. Technol., 2007, 41 (18), 6418-6424.

- [68] SALEH, N., SIRK, K., LIU, Y., PHENRAT, T., DUFOUR, B., MATYJASZEWSKI, K., TILTON, R.D., LOWRY, G.V.: *Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media*. ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE, Volume 24, Number 1, 2007.
- [69] KANEL, S.R., GOSWAMI, R.R., CLEMENT, T.P., BARNET, M.O., ZHAO, D.: *Two Dimensional Transport Characteristics of Surface Stabilized Zero-valent Iron Nanoparticles in Porous Media*. Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 896–900.
- [70] YANG, G.C.C., TU, H.C., HUNG, C.H.: *Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment*. Separation and Purification Technology 2007, 58 166-172.
- [71] LI, X.Q., ELLIOTT, D.W., ZHANG, W.X.: *Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: material and engineering aspects*. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 31, 2006, 111-112.
- [72] JOHNOSON, J. C., SUN, S., JAFFÉ P. R.: *Surfactant Enhanced Perchloroethylene Dissolution in Porous Media: The Effect on Mass Transfer Rate Coefficients*. Environ. Sci. Technology 1999. 33: 1286-1292.
- [73] CHIANG, W.H., KINZELBACH, W.: *Processing Moflow Pro 7.0.18 – Manual*. WebTech360, Inc. 2002-2003.
- [74] LACINOVÁ, L., et. al.: *Nabídkový formulář třepacích testů s nulmocným nanoželezem*. Technická univerzita v Liberci, 2008.
- [75] AQUATEST: *Zpráva o laboratorních experimentech, Reinikensdorf*. Praha 2005.
- [76] GIASUDDIN, A.M., KANEL, S.R., CHOI, H.: *Adsorption of Humic Acid onto Nanoscale Zerovalent Iron and Its Effect on Arsenic Removal*. Environ. Sci. Technol., 2006.
- [77] LIU, Y., PHENRAT, T., LOWRY, G.V.: *Effect of TCE Concentration and Dissolved Groundwater Solutes on NZVI-Promoted TCE Dechlorination and H<sub>2</sub> Evolution*. Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 7881-7887.
- [78] ZHANG, X., LIN, Y., CHEN, Z.: *2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron*. Journal of Hazardous Materials 165, 2009, 923–927.
- [79] AQUATEST: *Roční zpráva o sanaci lokality Piešťany*, Praha 2005.

## SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

- [1] KLIMKOVA, S.; CERNIK, M.; LACINOVA, L.; NOSEK, J.: *Application of Nanoscale Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation: Laboratory and Pilot Experiments. NANO: Brief Reports and Reviews*, 2008, 3 (4), 287-289.
- [2] KLIMKOVA, S.; CERNIK, M.; LACINOVA, L.; NOSEK, J.: *Application of Nanoscale Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation: Laboratory and Pilot Experiments*. In SCHULTE; VASEASHTA, A. (eds.). *International Symposium on Nanotechnology in Environmental Protection and Pollution*. Fort Lauderdale, USA, 11.-13. 2007. Sydney: APNF, 2007, p. 39.
- [3] ČERNÍK, M.; ZEMAN, J.; NOSEK, J. (eds.). *Numerical modelling of natural wetland system at locality Zlaté Hory*. 10th International mine water association congress, Karlovy Vary, ČR, 2.-5.6. 2008. ISBN 978-80-248-1767-5.
- [4] FRYDRYCH, D.; NOSEK, J. (eds.). *Modelování stárnutí hornin pomocí Help3.80D*. Skládkový Workshop Zittau-Liberec 2007, Zittau, GER, 14.-15.11. 2007.
- [5] NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Application of zero valent iron nano-particles for in-situ remediation – from laboratory to pilot test*. NanoTech Insight 2007, Luxor, Egypt, 10.-17.3. 2007.
- [6] NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Optimalizace podzemní těsnicí stěny pomocí matematického modelu*. Skládkový Workshop Zittau-Liberec 2006, Zittau, GER, 2.-3.11. 2006. ISBN 3-9811021-3-4.
- [7] NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Optimization of remediation system with mathematical model*. Simona 2006, Liberec, 18.-20.9. 2006. ISBN 80-7372-152-X.
- [8] KLIMKOVA, S.; PLUHAR, T.; NOSEK, J.; CERNIK, M.: Surface-modified iron nanoparticles for reductive dechlorination of organic contaminants. In FANTECHI, S., et al. (eds.). *EuroNanoForum 2009 : european Commission*. Prague, Czech Republic, 2.-5.6. 2009. Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities, 2009, p. 210. ISBN 978-92-79-11109-9, DOI 10.2777/54228.
- [9] NOSEK, J.; KLÍMKOVÁ, Š.; ČERNÍK, M.: *Měření velikostní distribuce modifikovaného nanoželeza*. In BURKHARD, J.; HALOUSKOVÁ, O. (eds.). *Sanační technologie XII*. Uherské Hradiště, 19.-21.5.2009. Chrudim: Ekomonitor, 2009, p. 273. ISBN 978-80-86832-44-9.
- [10] KLÍMKOVÁ, Š.; PLUHAR, T.; NOSEK, J.; ČERNÍK, M.: *Železné nanočástice a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti*. In BURKHARD, J.; HALOUSKOVÁ, O. (eds.). *Sanační technologie XII*. Uherské Hradiště, 19.-21.5.2009. Chrudim : Vodní zdroje Ekomonitor, s. r.o., 2009, p. 268. ISBN 978-80-86832-44-9.
- [11] KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; PLUHAR, T.; ČERNÍK, M.: *Vlastnosti železných nanočástic*. Sborník konference *Odpadové fórum 2009*. Milovy-Sněžné na Moravě, 22.-24.4.2009. Praha: CEMC, 2009.
- [12] KLÍMKOVÁ, Š.; ČERNÍK, M.; KŘIKLAVOVÁ, L.; KVAPIL, P.; NOSEK, J.: *Povrchové úpravy nanočástic Fe<sup>0</sup> pro zlepšení jejich vlastností při in-situ reduktivní dechloraci*. In BURKHARD, J.; HALOUSKOVÁ, O. (eds.). *Sanační technologie XI*. Třebíč, 20.-22.5.2008. Chrudim: Ekomonitor, 2008, p. 116. ISBN 978-80-86832-35-7.



- [13] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.; KVAPIL, P. (eds.). *Migrace železných nanočástic – kolonové experimenty*. Sanační technologie XI, Třebíč, ČR, 20.-22.5. 2008. ISBN 978-80-86832-35-7.
- [14] NOSEK, J., et al. (eds.). *Vyhodnocení kolonových testů zaměřených na migraci železných nanočástic pomocí metod pro zpracování obrazu*. Zpracování a interpretace dat z průzkumných a sanačních prací V, Litomyšl, ČR, 2.-3.12. 2008. ISBN 978-80-86832-40-1.
- [15] KLÍMKOVÁ, Š.; NOSEK, J.; ČERNÍK, M. (eds.). *Výzkum transportu povrchově aktivních směsí nanoželeza*. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi, Žďár nad Sázavou, ČR, 8.-9.10. 2008. ISBN 978-80-86832-37-1.
- [16] NOSEK, J., et al. (eds.). *Využití nanočástic nul-mocného železa pro in-situ sanaci, od experimentů po pilotní test*. Sanační technologie X, Uherské Hradiště, ČR, 22.-24.5. 2007. ISBN 978-80-86832-26-5.
- [17] NOSEK, J., et al. (eds.). *Využití nanočástic nul-mocného železa pro in-situ sanaci, od experimentů po pilotní test*. Inovativní in-situ sanační technologie, Žďár nad Sázavou, ČR, 16.-17.10. 2007. ISBN 978-80-86832-28-9.
- [18] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.; KVAPIL, P. (eds.). *Metodika hodnocení účinnosti a použitelnosti nano Fe z laboratorních zkoušek*. Sanační technologie IX, Luhačovice, ČR, 24.-25.5. 2006. ISBN 80-86832-20-1.
- [19] NOSEK, J.; ČERNÍK, M.; KVAPIL, P. (eds.). *Metodika hodnocení účinnosti a použitelnosti nano Fe z laboratorních zkoušek*. Oxidačně redukční metody odstraňování ekologických zátěží, Nové Město na Moravě, ČR, 4.-5.10. 2006. ISBN 80-86832-21-X.
- [20] NOSEK, J.; KVAPIL, P.; ČERNÍK, M. (eds.). *Aplikace moderních metod při sanaci in-situ na lokalitě Kuřívody*. Sanační technologie VIII, Uherské Hradiště, ČR, 25.-26.5. 2005. ISBN 80-86832-11-2.



## PŘÍLOHA – OBSAH

Příloha – Obsah .....	1
A Příloha .....	2
A.1 Naměřená data – třepací test Toda+voda.....	2
A.2 Naměřená data – třepací test Toda+voda+zemina (Kuřívody).....	3
A.3 Naměřená data – třepací test Zhang+voda.....	5
A.4 Naměřená data – třepací test Zhang+voda+zemina (Kuřívody).....	6
A.5 Naměřená data – třepací test Zhang+voda+zemina (Reinikensdorf).....	8
A.6 Naměřená data – třepací test Toda+voda (Japan).....	9
A.7 Naměřená data – třepací test Olomouc+voda.....	10
A.8 Naměřená data – třepací test Toda+voda+zemina (Hořice) .....	12
A.9 Naměřená data – kinetické konstanty reakcí .....	13
A.10 Příklad určení řádu kinetiky rozkladu CHC pomocí nanoFe <sup>0</sup> .....	14
A.10.1 Třepací test: kontaminovaná voda+nanoFe <sup>0</sup> Toda (1,32 g/L).....	14
A.10.2 Třepací test: kontaminovaná voda+kontaminovaná zemina+nanoFe <sup>0</sup> Zhang (0,62 g/L).....	17
B Příloha .....	21
B.1 Kolonový experiment 6 .....	21
B.2 Kolonový experiment 7 – horizontální konfigurace .....	24
B.3 Kolonový experiment 8 .....	29
B.4 Kolonový experiment 9 – 5.listopad 2008.....	33
B.5 Kolonový experiment 10 – 7.listopad 2008.....	39
B.6 Kolonový experiment 11 – 10.listopad 2008.....	44
B.7 Kolonový experiment 12 – 29. leden 2009.....	49
B.8 Porovnání výsledků kolonových testů 9-12.....	54
B.9 Kolonový experiment 14 – Piešťany .....	57
B.10 Model migrace nanoFe <sup>0</sup> na lokalitě Piešťany .....	58
C CD.....	62

## A PŘÍLOHA

### A.1 Naměřená data – třepací test Toda+voda

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Toda_8,2g/L	8220
Toda_1,3g/L	1320
Toda_0,4g/L	428

Tab. 1 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> TODA ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>Toda_8,2g/L</b>				
0	7 868	3 810	984	12 662
168	5 489	691	148	6 328
840	5 610	9	28	5 648
kinetika [1/hod]	2,782E-04	6,926E-03	3,725E-03	7,348E-04
<b>Toda_1,3g/L</b>				
0	7 868	3 810	984	12 662
168	5 684	1 599	9	7 292
336	5 372	689	3	6 064
504	4 330	223	4	4 558
840	4 197	29	0	4 226
kinetika [1/hod]	7,121E-04	5,843E-03	1,043E-02	1,239E-03
<b>Toda_0,4g/L</b>				
0	7 868	3 810	984	12 662
168	5 770	12	10	5 793
840	6 133	0	0	6 133
kinetika [1/hod]	1,859E-04	3,415E-02	2,737E-02	5,921E-04

Tab. 2 Změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC).

Čas [hod]	pH [-]	ORP [mV]	rozp, O <sub>2</sub> [mg/L]
<b>Blank</b>			
0	-	258	-
168	6,7	272	5,8
336	7,0	216	7,1
504	7,3	118	7,0
840	6,9	233	7,2
<b>Toda_8,2g/L</b>			
0	-	272	-
168	9,1	-536	0,1
<b>Toda_1,3g/L</b>			
0	-	272	-
168	8,7	-614	0,1
336	7,8	-412	0,2
504	7,6	-454	0,2
840	8,0	-470	0,2
<b>Toda_0,4g/L</b>			
0	-	272	-
168	7,9	-520	0,1

Tab. 3 Změřené hodnoty fyzikálně-chemických parametrů ve vzorcích.

## A.2 Naměřená data – třepací test Toda+voda+zemina (Kuřívody)

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Toda_8,2g/L	8220
Toda_1,3g/L	1320
Toda_0,4g/L	428

Tab. 4 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> TODA ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot, [mg/L]
<b>Toda_8,2g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	5 051	383	2	5 435
504	4 187	40	0	4 227
840	3 481	2	0	3 483
kinetika [1/hod]	6,515E-04	8,135E-03	3,510E-02	1,046E-03
<b>Toda_1,3g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	5 030	596	3	5 629
336	4 602	114	0	4 716
504	3 787	10	0	3 796
840	2 608	0	0	2 608
kinetika [1/hod]	1,005E-03	1,087E-02	3,142E-02	1,412E-03
<b>Toda_0,4g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	7 311	94	4	7 409
504	6 824	6	0	6 830
840	5 162	0	0	5 162
kinetika [1/hod]	2,531E-04	1,151E-02	2,945E-02	6,203E-04

Tab. 5 Změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC).

Čas [hod]	pH [-]	ORP [mV]	rozp, O2 [mg/L]
<b>Blank</b>			
0,1	-	258	-
168	6,6	258	1,3
336	6,8	249	4,6
504	7,0	169	5,1
840	6,5	240	5,1
<b>Toda_8,2g/L</b>			
0,1	-	258	-
168	9,1	-557	0,1
<b>Toda_1,3g/L</b>			
0,1	-	258	-
168	8,5	-482	0,1
336	7,5	-265	0,2
504	8,3	-320	0,2
840	8,3	-323	0,2
<b>Toda_0,4g/L</b>			
0,1	-	258	-
168	7,8	-203	0,3

Tab. 6 Změřené hodnoty fyzikálně-chemických parametrů ve vzorcích.

### A.3 Naměřená data – třepací test Zhang+voda

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Zhang_3,1g/L	3120
Zhang_2,4g/L	2430
Zhang_0,5g/L	503

Tab. 7 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> ZHANG ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot, [mg/L]
<b>Zhang_3,1g/L</b>				
0	7 868	3 810	984	12 662
168	6 496	1 430	3	7 929
336	6 491	363	3	6 857
504	5 491	79	1	5 571
840	4 141	0	0	4 141
kinetika [1/hod]	7,307E-04	7,735E-03	1,699E-02	1,248E-03
<b>Zhang_2,4g/L</b>				
0	7 868	3 810	984	12 662
168	5 152	842	12	6 006
840	2 369	0	0	2 369
kinetika [1/hod]	1,351E-03	8,987E-03	2,619E-02	1,821E-03
<b>Zhang_0,5g/L</b>				
0	7 868	3 810	984	12 662
168	9 115	3	0	9 118
840	7 360	0	0	7 360
kinetika [1/hod]	1,477E-04	4,290E-02		5,524E-04

Tab. 8 Změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC).

Čas [hod]	pH [-]	ORP [mV]	rozp, O <sub>2</sub> [mg/L]
<b>Blank</b>			
0	-	258	-
168	6,7	272	5,8
336	7,0	216	7,1
504	7,3	118	7,0
840	6,9	233	7,2
<b>Zhang_3,1g/L</b>			
0	-	272	-
168	8,2	-614	0,5
336	8,3	-590	0,2
504	8,5	-370	0,3
840	8,5	-560	0,2
<b>Zhang_2,4g/L</b>			
0	-	272	-
168	8,3	-622	0,2
<b>Zhang_0,5g/L</b>			
0	-	272	-
168	7,3	-601	0,8

Tab. 9 Změřené hodnoty fyzikálně-chemických parametrů ve vzorcích.

#### A.4 Naměřená data – třepací test Zhang+voda+zemina (Kuřívody)

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Zhang_3,1g/L	3120
Zhang_2,4g/L	2430
Zhang_0,5g/L	503

Tab. 10 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> ZHANG ve vzorcích.



Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>Zhang_3,1g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	4 623	5	2	4 629
336	1 824	1	1	1 826
504	592	0	0	592
840	34	0	0	34
kinetika [1/hod]	6,376E-03	2,280E-02	3,405E-02	6,728E-03
<b>Zhang_2,4g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	4 226	931	1	5 158
504	793	0	0	793
840	56	0	0	56
kinetika [1/hod]	5,600E-03	5,761E-03	3,699E-02	6,101E-03
<b>Zhang_0,5g/L</b>				
0	6 170	2 450	560	9 180
168	7 820	2	0	7 822
504	7 531	0	0	7 531
840	5 380	0	0	5 380
kinetika [1/hod]	2,113E-04	4,390E-02		5,721E-04

Tab. 11 Změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC).

Čas [hod]	pH [-]	ORP [mV]	rozp. O <sub>2</sub> [mg/L]
<b>Blank</b>			
0	-	258	-
168	6,6	258	1,3
336	6,8	249	4,6
504	7,0	169	5,1
840	6,5	240	5,1
<b>Zhang_3,1g/L</b>			
0	-	258	-
168	8,3	-645	0,3
336	8,7	-502	0,6
504	8,7	-494	0,2
840	8,5	-570	0,2
<b>Zhang_2,4g/L</b>			
0	-	258	-
168	8,6	-655	0,1
<b>Zhang_0,5g/L</b>			
0	-	258	-
168	7,3	-570	0,4

Tab. 12 Změřené hodnoty fyzikálně-chemických parametrů ve vzorcích.

### A.5 Naměřená data – třepací test Zhang+voda+zemina (Reinikensdorf)

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Zhang_2,5g/L	2510
Zhang_0,6g/L	621

Tab. 13 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> ZHANG ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>Zhang_2,5g/L</b>				
0	213	197	157	567
24	182	165	172	520
48	145	104	145	395
72	123	55	140	318
168	67	5	76	148
336	16		21	37
504	9		11	20
kinetika [1/hod]	6,487E-03	2,330E-02	5,813E-03	6,978E-03
<b>Zhang_0,6g/L</b>				
0	226	197	157	580
24	178	168	163	509
48	149	118	136	404
72	137	74	136	348
168	98	19	97	214
336	53	4	66	124
504	50	2	48	100
672	47	2	39	88
1008	5	1	22	28
kinetika [1/hod]	3,214E-03	5,642E-03	1,999E-03	2,792E-03

Tab. 14 Změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC).

Čas [hod]	pH [-]	ORP [mV]	rozp. O <sub>2</sub> [mg/L]
<b>Blank</b>			
0	-	-	-
24	7,4	183	8,1
48	7,4	225	7,1
72	7,4	199	6,7
168	7,4	189	6,6
336	7,3	169	5,7
504	7,3	182	7,2
672	7,4	213	6,1
1008	7,3	191	5,8
<b>Zhang_2,5g/L</b>			
0	-	183	-
24	8,0	-308	0,1
48	8,0	-380	0,1
72	8,0	-390	0,1
168	8,5	-468	0,1
336	8,8	-445	0,1
504	8,9	-413	0,1
672	6,8	-280	0,1
1008	6,4	-170	0,1
<b>Zhang_0,6g/L</b>			
0	-	183	-
24	7,7	-256	0,4
48	7,7	-301	0,3
72	7,7	-365	0,1
168	8,0	-427	0,2
336	8,3	-333	0,1
504	7,9	-282	0,1
672	7,7	-236	0,1
1008	7,5	-126	0,3

Tab. 15 Změřené hodnoty fyzikálně-chemických parametrů ve vzorcích.

#### A.6 Naměřená data – třepací test Toda+voda (Japan)

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Toda_15g/L	15000
Toda_10g/L	10000

Tab. 16 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> TODA ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>Toda_15g/L</b>			
0	2 480	20 140	22 620
96	1 986	6 284	8 270
264	1 503	604	2 107
408	1 166	81	1 246
648	890	9	900
kinetika [1/hod]	1,577E-03	1,211E-02	4,935E-03
<b>Toda_10g/L</b>			
0	2 480	20 140	22 620
96	2 205	7 653	9 858
264	1 788	2 135	3 923
408	1 565	725	2 290
648	1 302	342	1 644
kinetika [1/hod]	9,998E-04	6,346E-03	3,985E-03

Tab. 17 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> TODA ve vzorcích.

#### A.7 Naměřená data – třepací test Olomouc+voda

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
ZHP_6,7g/L	6673
ZHP_2,4g/L	2353
ZHP_0,7g/L	683

Tab. 18 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> „Olomouc“ ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>ZHP_6,7g/L</b>				
0	4 340	1 410	266	6 016
168	3 300	336	124	3 760
336	2 840	74	47	2 961
672	3 070	14	24	3 108
1320	1 900	0	1	1 901
kinetika [1/hod]	5,306E-04	6,798E-03	3,605E-03	7,238E-04
<b>ZHP_2,4g/L</b>				
0	4 340	1 410	266	6 016
168	4 000	659	202	4 861
336	3 650	220	119	3 989
672	3 400	49	123	3 572
1320	2 920	1	47	2 968
kinetika [1/hod]	2,866E-04	5,079E-03	1,223E-03	4,888E-04
<b>ZHP_0,7g/L</b>				
0	4 340	1 410	266	6 016
168	3 880	1 090	1	4 971
336	4 250	168	0	4 418
672	4 250	3	1	4 254
1320	4 110	1	1	4 112
kinetika [1/hod]	7,150E-06	9,648E-03	3,267E-02	2,374E-04

Tab. 19 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> „Olomouc“ ve vzorcích.

Čas [hod]	pH [-]	ORP [mV]	rozp. O <sub>2</sub> [mg/L]
<b>Blank</b>			
0	-	78	6,2
168	7,3	104	0,6
336	7,2	105	1,8
672	8,1	132	2,4
1320	7,1	112	-
<b>ZHP_6,7g/L</b>			
0	-	78	6,2
168	8,8	-350	0,6
336	9,6	-507	0,3
672	9,3	-493	0,1
1320	9,8	-455	-
2016	9,9	-403	-
<b>ZHP_2,4g/L</b>			
0	-	78	6,2
168	8,2	-393	0,3
336	8,6	-458	0,2
672	9,5	-479	0,1
1320	9,2	-440	-
2016	9,2	-377	-
<b>ZHP_0,7g/L</b>			
0	-	78	6,2
168	7,8	-366	0,2
336	7,4	-277	0,3
672	8,4	-250	0,2
1320	8,0	-288	-
2016	7,4	-200	-

Tab. 20 Změřené hodnoty fyzikálně-chemických parametrů ve vzorcích.

#### A.8 Naměřená data – třepací test Toda+voda+zemina (Hořice)

Označení vzorku	Koncentrace Fe [mg/L]
Toda_1,5g/L	1500

Tab. 21 Nadávkované koncentrace nanoFe<sup>0</sup> Toda ve vzorcích.

Čas [hod]	DCE [µg/L]	TCE [µg/L]	PCE [µg/L]	CHC tot. [µg/L]
<b>Toda_1,5g/L</b>				
0	1 412	1 536	27 375	30 323
48	882	62	12 445	13 390
168	517	0	1 186	1 702
336	132	0	18	150
840	192	0	77	269
kinetika [1/hod]	2,250E-03	6,681E-02	6,918E-03	5,317E-03

Tab. 22 Změřené hodnoty koncentrací CHC ve vzorcích (CHC tot. = suma CHC); kinetika = hodnoty kinetických konstant 1.řádu pro rozklad dané složky CHC.

### A.9 Naměřená data – kinetické konstanty reakcí

Uspořádání experimentu	Aplikované koncentrace nanoFe <sup>0</sup> [mg/L]	Kinetická konst. 1.řádu pro CHC tot. [1/hod]	Kinetická konst. 1.řádu pro DCE [1/hod]	Kinetická konst. 1.řádu pro TCE [1/hod]	Kinetická konst. 1.řádu pro PCE [1/hod]
<b>Toda+voda</b> (Kuřivody)	428 1 320 8 220	0,00059 0,00124 0,00073	0,00019 0,00071 0,00028	0,03415 0,00584 0,00693	0,02737 0,01043 0,00373
(Japan)	10 000 15 000	0,00399 0,00494	0,00100 0,00158	- -	0,00635 0,01211
<b>Toda+voda+zem.</b> (Kuřivody)	428 1 320 8 220	0,00062 0,00141 0,00105	0,00025 0,00101 0,00065	0,01151 0,01087 0,00814	0,02945 0,03142 0,03510
(Hořice)	1 500	0,00532	0,00225	0,06681	0,00692
<b>Zhang+voda</b> (Kuřivody)	503 2 430 3 120	0,00055 0,00182 0,00125	0,00015 0,00135 0,00073	0,04290 0,00899 0,00774	- 0,02619 0,01699
<b>Zhang+voda+zem.</b> (Kuřivody)	503 2 430 3 120	0,00057 0,00610 0,00673	0,00021 0,00560 0,00638	0,04390 0,00576 0,02280	- 0,03699 0,03405
(Reinikensdorf)	621 2 510	0,00279 0,00698	0,00649 0,00321	0,02330 0,00564	0,00581 0,00200
<b>ZHP_16+voda</b> (Kuřivody)	683 2 353 6 673	0,00024 0,00049 0,00072	0,00001 0,00029 0,00053	0,00965 0,00508 0,00680	0,03267 0,00122 0,00361

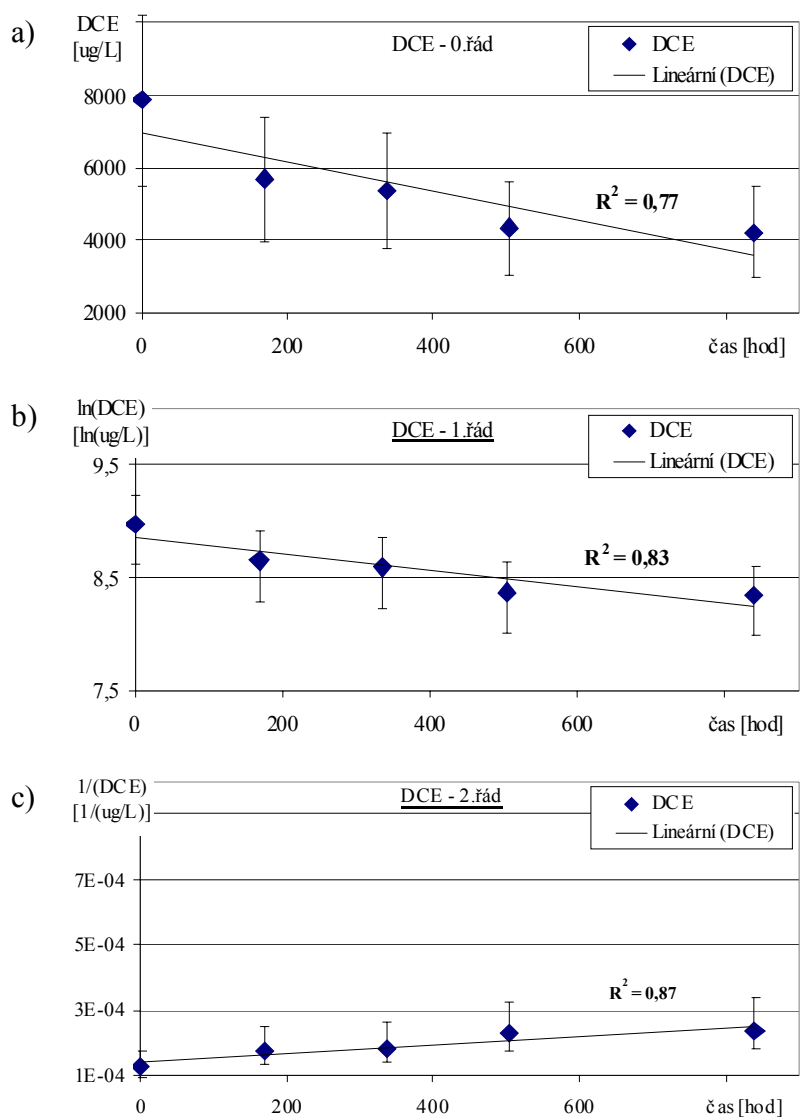
Tab. 23 Souhrnná tabulka naměřených kinetických konstant.

## A.10 Příklad určení řádu kinetiky rozkladu CHC pomocí nanoFe<sup>0</sup>

### A.10.1 Třepací test: kontaminovaná voda+nanoFe<sup>0</sup> Toda (1,32 g/L)

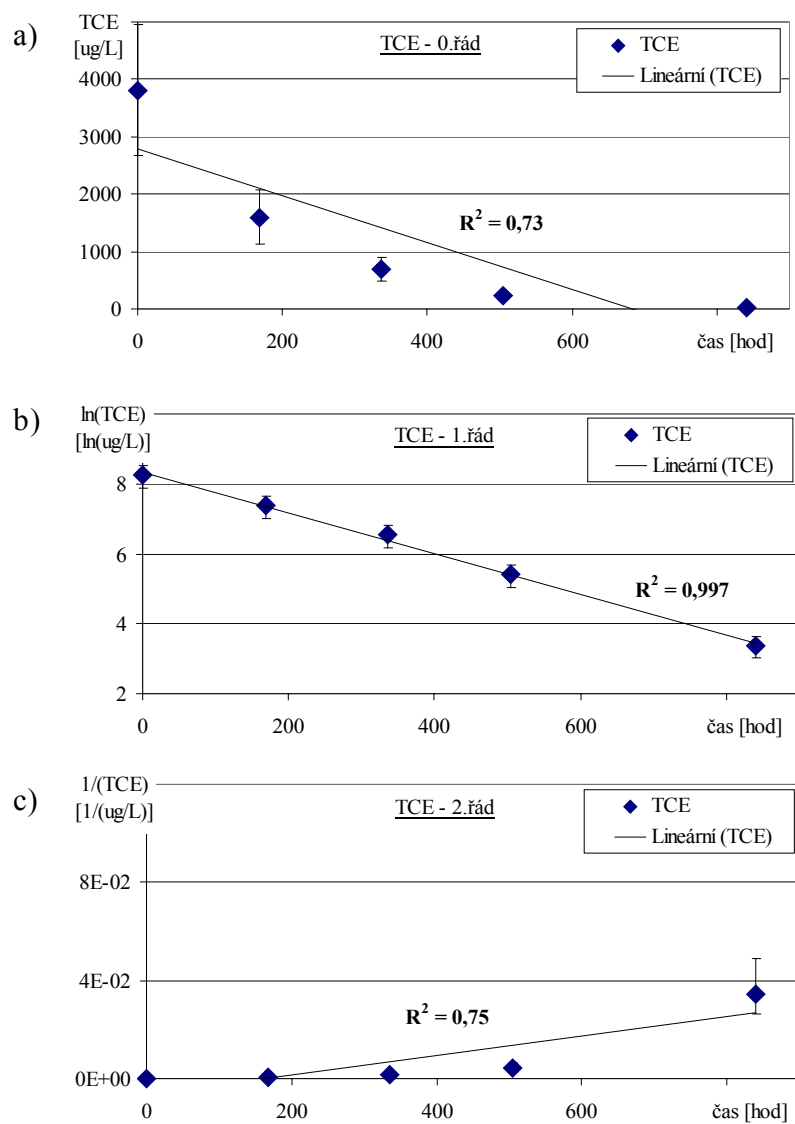
Čas [hod]	DCE [ug/L]	TCE [ug/L]	PCE [ug/L]
0	7868	3810	984
168	5684	1599	9
336	5372	689	3
504	4330	223	4
840	4197	29	0

Tab. 24 Změřený pokles koncentrací DCE, TCE, PCE v kontaminované vodě z lokality Kuřivody; nanoFe<sup>0</sup> Toda – koncentrace ve vzorku 1,32 g/L.

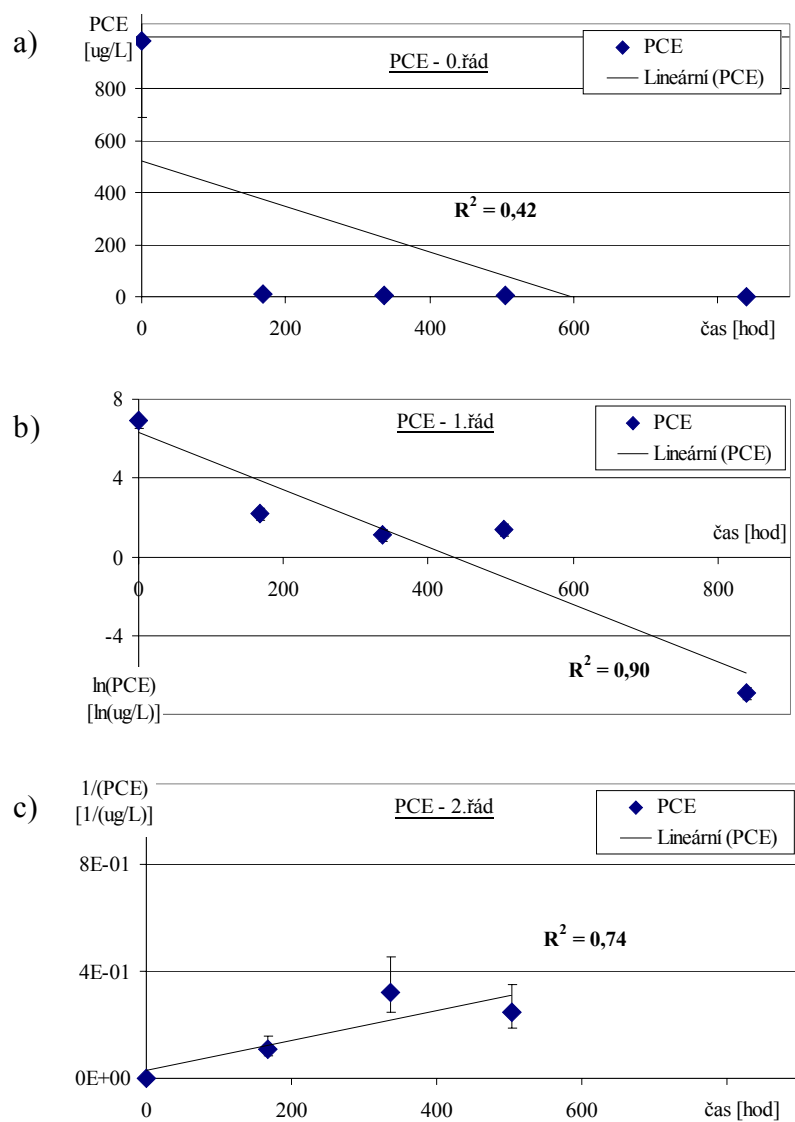


Obr. 1 Určení řádu kinetiky rozkladu DCE, nanoFe<sup>0</sup> Toda (1,32 g/L): a) charakteristický graf kinetiky 0. řádu; b) charakteristický graf kinetiky 1. řádu; c) charakteristický graf kinetiky 2. řádu.





Obr. 2 Určení řádu kinetiky rozkladu TCE, nanoFe<sup>0</sup> Toda (1,32 g/L): a) charakteristický graf kinetiky 0. řádu; b) charakteristický graf kinetiky 1. řádu; c) charakteristický graf kinetiky 2. řádu.

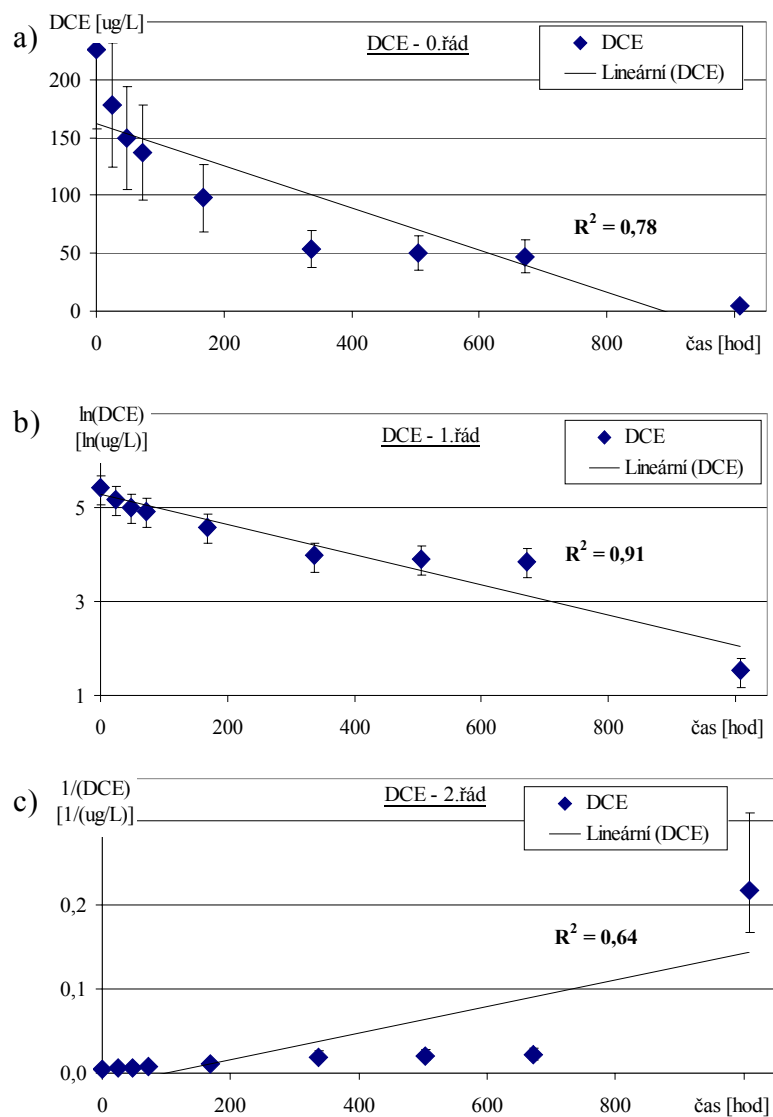


Obr. 3 Určení řádu kinetiky rozkladu PCE, nanoFe<sup>0</sup> Toda (1,32 g/L): a) charakteristický graf kinetiky 0. řádu; b) charakteristický graf kinetiky 1. řádu; c) charakteristický graf kinetiky 2. řádu.

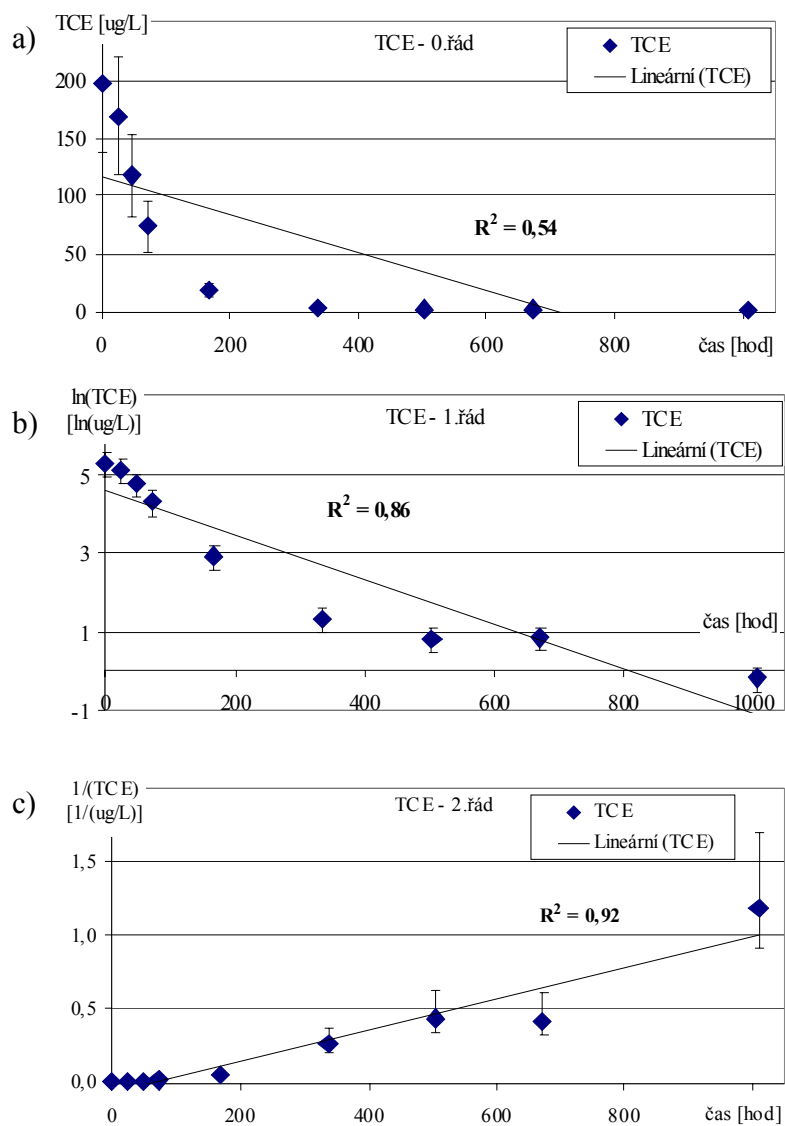
**A.10.2 Třepací test: kontaminovaná voda+kontaminovaná zemina+nanoFe<sup>0</sup> Zhang  
(0,62 g/L)**

Čas [hod]	DCE [ug/L]	TCE [ug/L]	PCE [ug/L]
0	226	197	157
24	178	168	163
48	149	118	136
72	137	74	136
168	98	19	97
336	53	4	66
504	50	2	48
672	47	2	39
1008	5	1	22

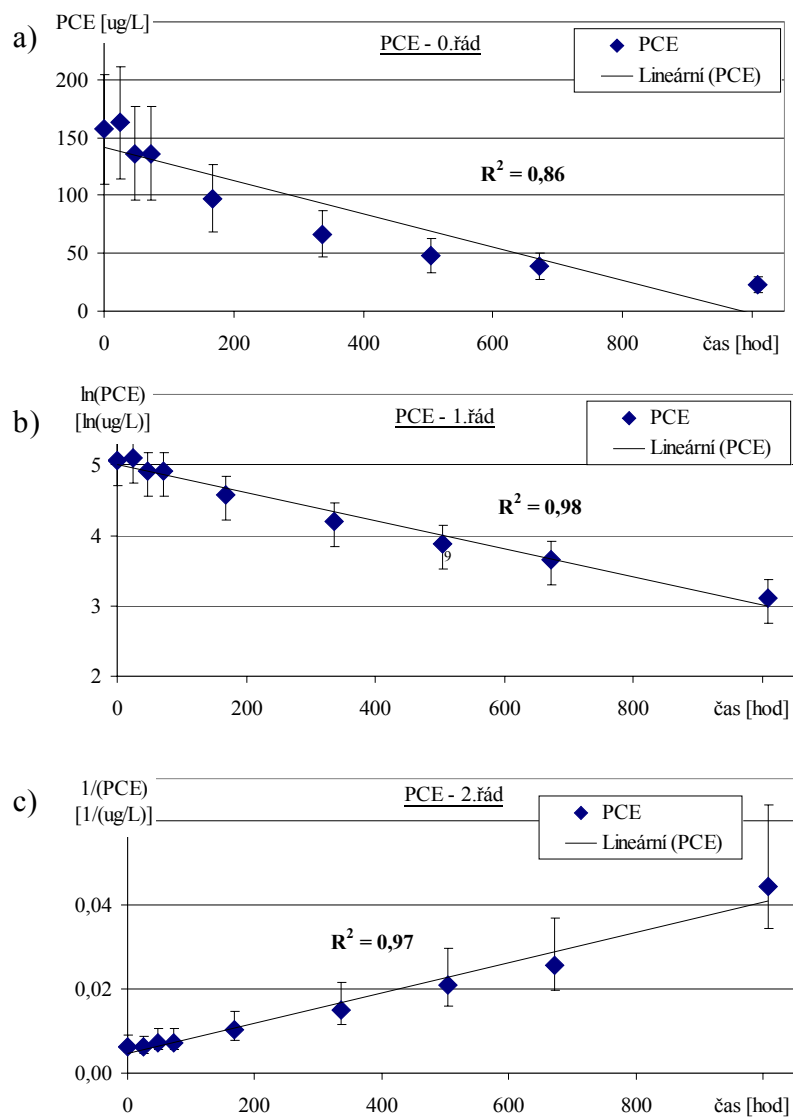
Tab. 25 Změřený pokles koncentrací DCE, TCE, PCE v kontaminované vodě z lokality „Reinikensdorf“; nanoFe<sup>0</sup> Zhang – koncentrace ve vzorku 0,62 g/L.



Obr. 4 Určení řádu kinetiky rozkladu DCE, nanoFe<sup>0</sup> Zhang (0,62 g/L): a) charakteristický graf kinetiky 0. řádu; b) charakteristický graf kinetiky 1. řádu; c) charakteristický graf kinetiky 2. řádu.



Obr. 5 Určení řádu kinetiky rozkladu TCE, nanoFe<sup>0</sup> Zhang (0,62 g/L): a) charakteristický graf kinetiky 0. řádu; b) charakteristický graf kinetiky 1. řádu; c) charakteristický graf kinetiky 2. řádu.



Obr. 6 Určení řádu kinetiky rozkladu PCE, nanoFe<sup>0</sup> Zhang (0,62 g/L): a) charakteristický graf kinetiky 0. řádu; b) charakteristický graf kinetiky 1. řádu; c) charakteristický graf kinetiky 2. řádu.

## B PŘÍLOHA

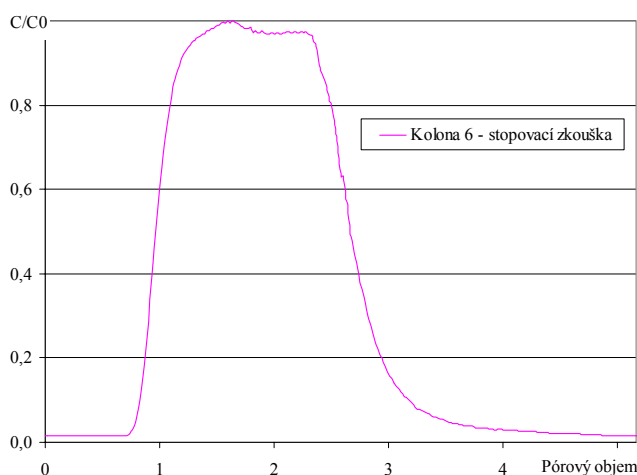
### B.1 Kolonový experiment 6

Bylo použito stejné uspořádání testu jako v případě kolonového experimentu 5. Náplň kolony byla tvořena křemičitým pískem, ve spodní části doplněným o šterkový filtr. Vypočtená rychlost proudění při nastaveném průtoku 185 mL/min byla 85 m/den. Přestože byly při konstrukci této kolony použity stejné postupy jako v předchozích experimentech, je horninové prostředí této kolony velmi odlišné. Při její stavbě došlo pravděpodobně díky špatnému rozvrstvení materiálu k vytvoření heterogenit, což lze dobře pozorovat i na rozložení nanoželeza po zásaku.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$6,3 \times 10^{-4}$	0,39	1680	185	85,2	120	0,17	3,75

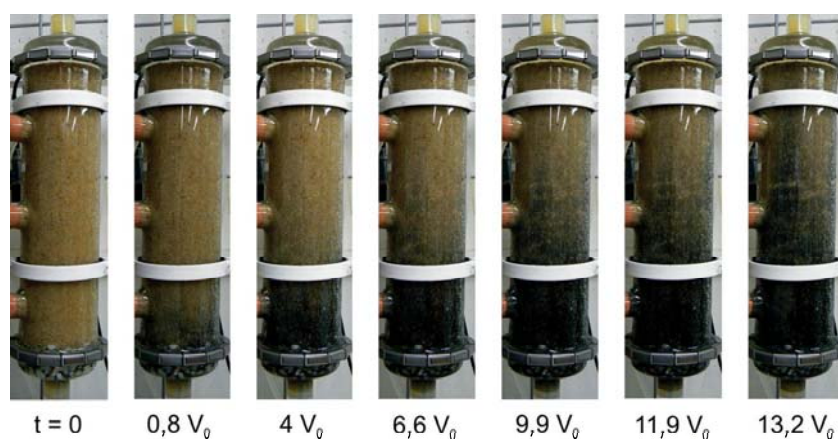
Tab. 26 Parametry kolonového testu 6.

V prvním kroku experimentu byla provedena stopovací zkouška. Postup je stejný jako v předchozích testech (viz. kolonový test 4 a 5), nastavení čerpadel je uvedeno v Tab. 26. Výsledek stopovací zkoušky je zobrazen na Obr. 7.



Obr. 7 Kolonový experiment 6: stopovací zkouška (kontinuální dávkování stopovacího roztoku NaCl čerpadlem).

V druhém kroku byla stejným způsobem jako v případě zasáknutí stopovače zasáknuta suspenze nanočástic TODA. Jejich koncentrace v zásobní suspenzi byla měřením zpětně stanovena na 1,25 g/L. Postup železných nanočástic kolonou je uveden na Obr. 8. V průběhu experimentu byla dobře patrná výrazná preferenční cesta v koloně, kterou bylo možno vizuálně identifikovat z rozložení nanočástic (viz. Obr. 9). Po ukončení dávkování experimentu byla z kolony vypuštěna voda a kolona byla rozebrána na 15 dílů, ve kterých byla změřena celková koncentrace Fe.



Obr. 8 Kolonový experiment 6: průběh migrace nanoFe<sup>0</sup> TODA.

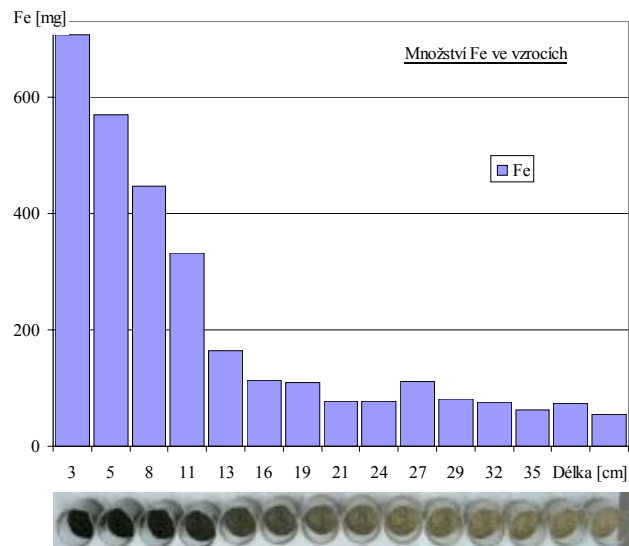


Obr. 9 Kolonový experiment 6: preferenční cesta.

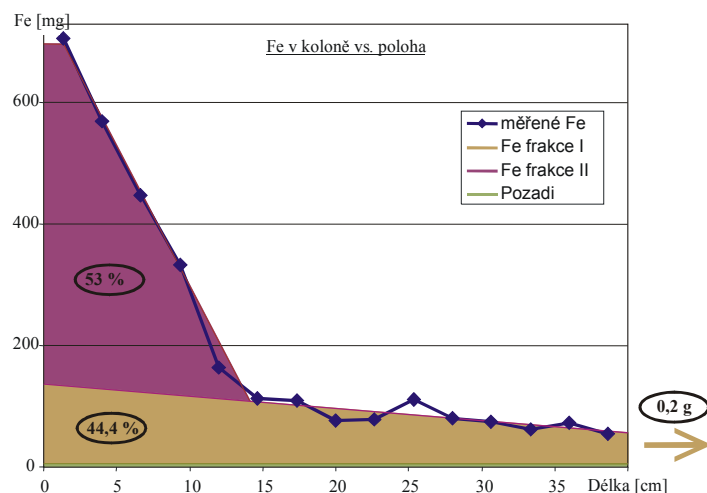


Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	4596	0,019	88	2,9
1	40,0	264	0,21	54	1,8
2	37,3	264	0,28	73	2,4
3	34,7	264	0,24	62	2,0
4	32,0	264	0,29	75	2,5
5	29,3	264	0,31	81	2,6
6	26,7	264	0,42	110	3,6
7	24,0	264	0,29	77	2,5
8	21,3	264	0,29	77	2,5
9	18,7	264	0,41	109	3,6
10	16,0	264	0,43	113	3,7
11	13,3	264	0,62	164	5,4
12	10,7	264	1,26	333	10,9
13	8,0	264	1,69	447	14,6
14	5,3	264	2,16	570	18,7
15	2,7	900	0,79	707	23,1
Suma	>>>>	4596	>>>>	3053	100

Tab. 27 Kolonový experiment 6: množství celkového Fe ve vzorcích.



Obr. 10 Kolonový experiment 6: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích doplněný fotografií měřených vzorků.



Obr. 11 Kolonový experiment 6: určení podílu frakcí nanoFe<sup>0</sup>.

Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (3 L - koncentrace Fe 1250 mg/L)	3,8
Celkové množství změřeného Fe v koloně	3
Vypuštěná voda při rozebírání kolony	0,5
Fe ve vodě proteklé kolonou	0,2

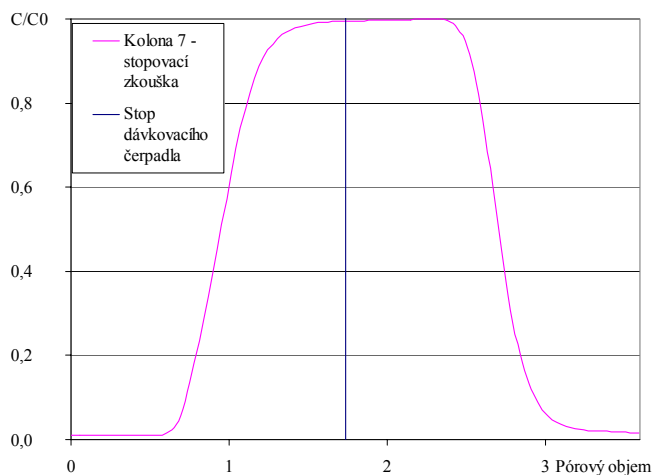
Tab. 28 Kolonový experiment 6: balance Fe.

## B.2 Kolonový experiment 7 – horizontální konfigurace

Bylo použito stejné uspořádání jako v předešlém experimentu 6, pouze kolona byla umístěna horizontálně. Aby nedošlo k uvolnění a poklesu svrchní vrstvy zeminy při vodorovném umístění kolony, byl na místo volné hladiny nasypán štěrk. Vypočtená rychlost proudění kolonou byla při daném celkovém průtoku 165 mL/min 76 m/den.

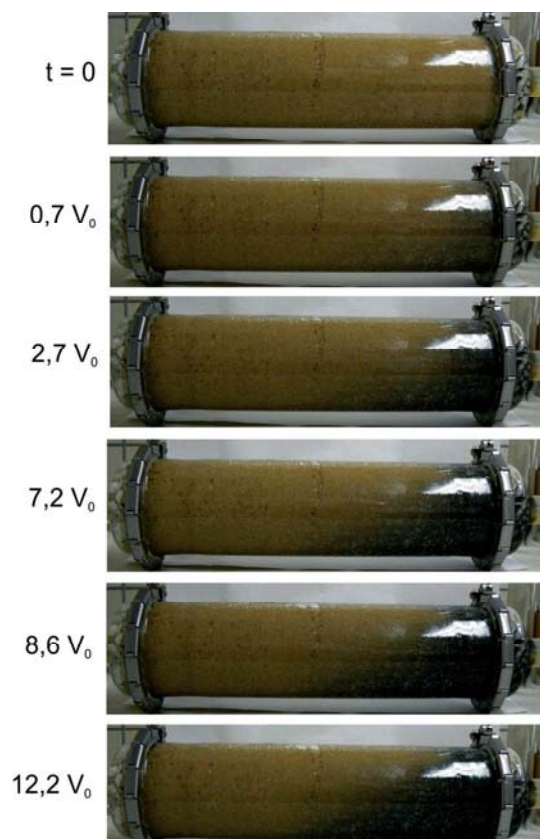
$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$6,3 \times 10^{-4}$	0,39	1423	165	85,5	105	0,19	3,28

Tab. 29 Parametry kolonového testu 7.

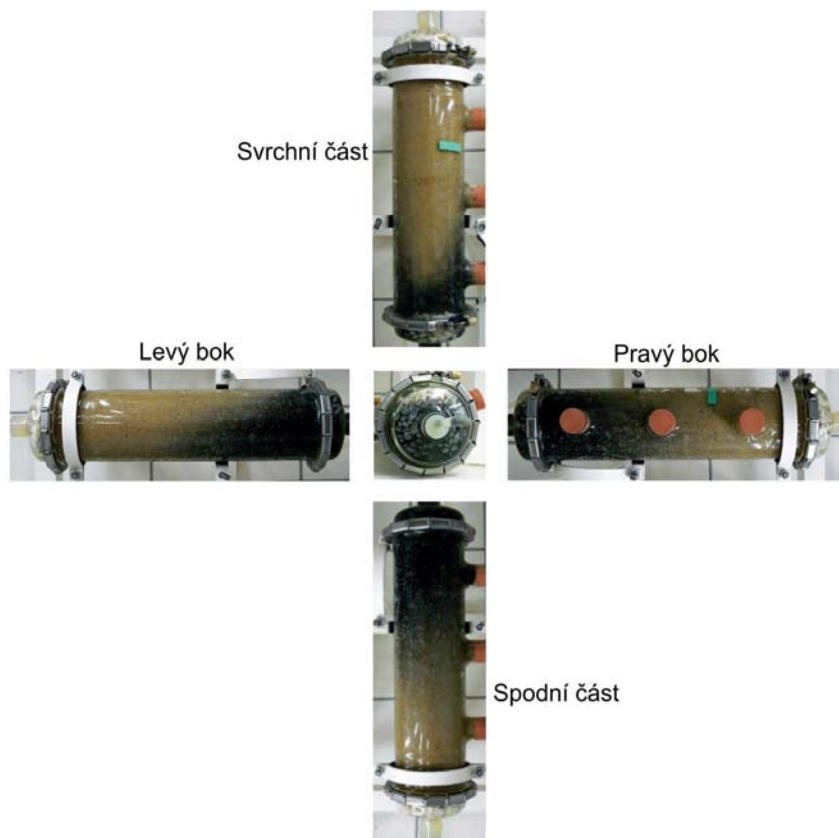


Obr. 12 Kolonový experiment 7: stopovací zkouška (kontinuální dávkování stopovacího roztoku NaCl čerpadlem).

Po provedení stopovací zkoušky, byla stejným způsobem zasáknuta suspenze nanočástic TODA. Použité nanočástice byly ze stejné dodávky jako v případě testu 5 a 6. Průběh migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou je zachycen na Obr. 13. Po ukončení injektáže byla kolona rozložena na 14 vzorků, ve kterých bylo provedeno měření celkového množství Fe (viz. Tab. 30 a graf na Obr. 15). Na Obr. 14 jsou zachyceny pohledy z 5 stran na kolonu po ukončení dávkování nanoželeza, z fotografií si lze dobře všimnout vlivu gravitace na migraci nanočástic.



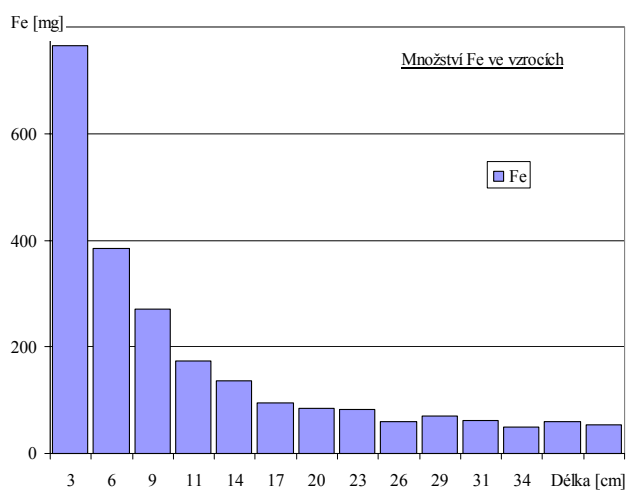
Obr. 13 Kolonový experiment 7: průběh migrace nanoFe<sup>0</sup> TODA.



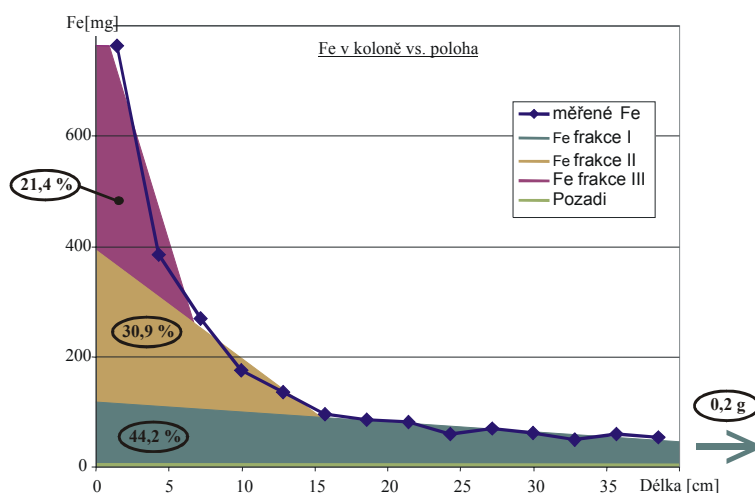
Obr. 14 Kolonový experiment 7: profil kolony po ukončení injektáže nanoFe<sup>0</sup>.

Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	4676	0,019	89	3,8
1	40,0	334	0,16	53	2,3
2	37,1	334	0,18	59	2,5
3	34,3	334	0,15	50	2,1
4	31,4	334	0,18	62	2,6
5	28,6	334	0,21	70	3,0
6	25,7	334	0,18	60	2,6
7	22,9	334	0,25	83	3,5
8	20,0	334	0,25	85	3,6
9	17,1	334	0,29	95	4,1
10	14,3	334	0,41	136	5,8
11	11,4	334	0,52	175	7,4
12	8,6	334	0,81	270	11,5
13	5,7	334	1,15	385	16,4
14	2,9	334	2,29	765	32,6
Suma	>>>>	4676	>>>>	2347	100

Tab. 30 Kolonový experiment 7: množství celkového Fe ve vzorcích.



Obr. 15 Kolonový experiment 7: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích.



Obr. 16 Kolonový experiment 7: určení podílu frakcí nanoFe<sup>0</sup>.

Vzorek	Fe [mg]
Vstupní suspenze nanoFe (3 L - koncentrace Fe 1250 mg/L)	3,3
Celkové množství změřeného Fe v koloně	2,4
Vypuštěná voda při rozebírání kolony	0,7
Fe ve vodě proteklé kolonou	0,2

Tab. 31 Kolonový experiment 7: bilance Fe.

V tomto testu bylo použito nanoželezo TODA ze stejné dodávky jako v předchozích experimentech 4, 5 a 6. Oproti předchozím testům, kdy byly na základě měřených celkových koncentrací železa v hornině identifikovány pouze dvě velikostní frakce nanoFe<sup>0</sup>, byly v tomto případě identifikovány frakce tři. Z celkové bilance Fe v koloně je pak patrné, že cca 0,2 g zasáknutého nanoželeza migrovalo až na výstup z kolony. Vzhledem k identifikovaným frakcím se tedy pravděpodobně jedná o nejvíce mobilní Frakci I (frakce s nejmenší velikostí částic na úrovni 100 nm). Identifikované tři frakce velikostní distribuce zasáknutých nanočástic také dobře korespondují s výsledky měření na Zetasizeru Nano.

### B.3 Kolonový experiment 8

Opět bylo použito stejné uspořádání jako v předchozích testech. Specifikum tohoto experimentu spočívalo v délce doby, po kterou byla do kolony zasakována suspenze s nanoFe<sup>0</sup>. Konkrétně bylo testováno, jakým způsobem se zvětší oblast migrace nanočástic s rostoucí dobou zasakování. Suspenze byla do kolony vtláčena po dobu 387 minut. Vypočtená rychlost proudění kolonou byla při daném celkovém průtoku 181,4 mL/min 94 m/den. Ostatní parametry testu jsou uvedeny v Tab. 32.

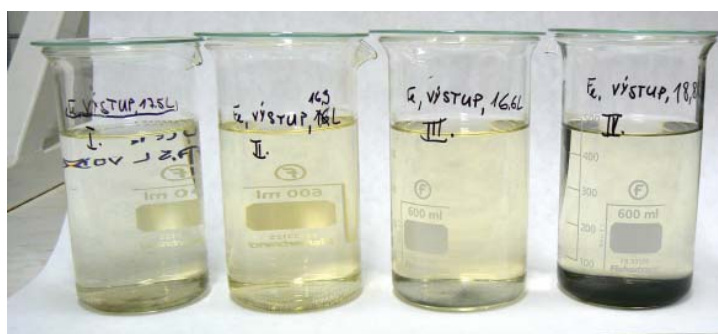
K <sub>f</sub> [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
6,3×10 <sup>-4</sup>	0,39	2000*	181	94	387	0,12	8,27

Tab. 32 Parametry kolonového testu 8 – září 2007. (\* - odhad)

Stopovací zkouška bohužel nebyla provedena, po sestavení kolony a ustálení proudění byla přímo provedena injekce nanoželeza. Pro zásak bylo použito „čerstvé“ (cca 1 měsíc staré) nanoželezo TODA z nové dodávky. V průběhu testu byla výstupní voda shromažďována do kádě a po cca 16 L přečerpané vody byl z výstupního barelu odebrán 500 mL vzorek za účelem měření koncentrace celkového Fe (viz. Obr. 18), aby mohla být přesně stanovena celková bilance Fe. Před každým odběrem byla voda ve výstupní kádi homogenizována rozmícháním (kvůli rozrušení sedimentovaných agregátů). Na fotografiích si lze všimnout rostoucího zabarvení vody v kádince způsobené zvyšující se koncentrací železných nanočástic (číslo vzorku určuje pořadí v jakém byly odebrány). Stav kolony po ukončení injekce je zachycen na Obr. 17.



Obr. 17 Kolonový experiment 8: stav po ukončení injektáže nanoFe<sup>0</sup>.



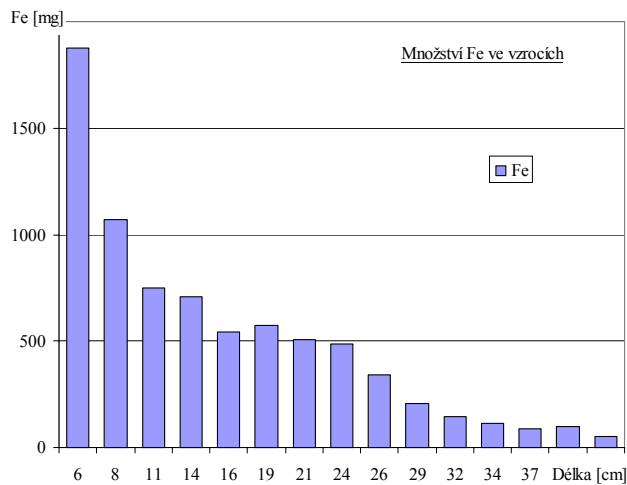
Obr. 18 Kolonový experiment 8: vzorky výstupní vody s obsahem nanočástic.

Po ukončení zasakování suspenze byla kolona rozebrána obdobným způsobem jako v předchozích testech, pouze nebylo provedeno vypuštění vody z kolony a vzorky byly odebírány včetně vody. Voda z volné hladiny nad koncem kolony byla odebrána a bylo v ní měřeno celkové množství Fe. V odebraných vzorcích horniny z kolony bylo provedeno měření celkové koncentrace Fe viz. Tab. 33.



Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentuální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	4676	0,019	89	1,2
1	40,0	72	0,69	50	0,7
2	39,4	300	0,33	99	1,3
3	36,8	300	0,29	88	1,2
4	34,2	300	0,38	115	1,5
5	31,7	300	0,49	147	1,9
6	29,1	300	0,69	207	2,7
7	26,5	300	1,15	344	4,5
8	23,9	300	1,62	487	6,4
9	21,3	300	1,69	508	6,7
10	18,8	300	1,91	572	7,6
11	16,2	300	1,81	543	7,2
12	13,6	300	2,37	710	9,4
13	11,0	300	2,50	751	9,9
14	8,5	300	3,56	1068	14,1
15	5,9	685	2,74	1875	24,8
Suma	>>>>	4657	>>>>	7563	100

Tab. 33 Kolonový experiment 8: množství celkového Fe ve vzorcích.



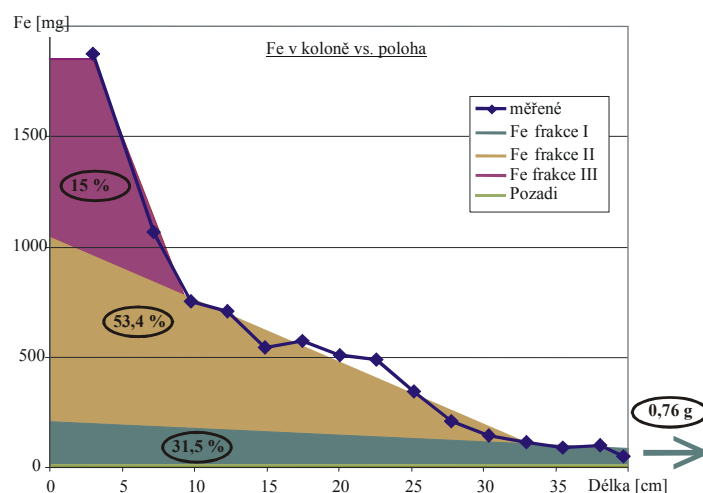
Obr. 19 Kolonový experiment 8: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích (koncentrace celkového Fe pozadí 0,019 mg/g).

Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (9 L - koncentrace Fe 917 mg/L)	8,3
Celkové množství změřeného Fe v koloně	7,5
Fe ve vodě proteklé kolonou	0,8

Tab. 34 Kolonový experiment 8: balance Fe.

Vzorek	Objem [mL]	Fe [mg/L]	Fe [mg]
I.	17500	6,4	111
II.	16300	3,5	57
III.	16600	3,4	56
IV.	19800	19,8	392

Tab. 35 Kolonový experiment 8: měřené koncentrace Fe ve výstupní vodě.



Obr. 20 Kolonový experiment 8: určení podílu frakcí zasáknutého nanoFe<sup>0</sup> (procenta vyjadřují podíl v celkové sumě změřeného Fe v koloně).

Celkem bylo do kolony zasáknuto 8,3 g nanoFe<sup>0</sup>, přičemž z tohoto množství bylo v koloně identifikováno 7,5 g. Úplná balance Fe v koloně je zachycena v Tab. 34. Z těchto údajů vyplývá, že cca 0,8 g (cca 9 %) železných nanočástic migrovalo skrz celý objem kolony, pravděpodobně ve formě menší lépe migrující frakce. Tato balance byla potvrzena i měřením koncentrace Fe ve výstupní vodě. Výstupní voda z kolony byla během testu

shromažďována v kádích, ze kterých byly odebírány 0,5 L vzorky za účelem měření. Takto změřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 35. Pokud porovnáme takto získané množství „proteklého“ nanoFe<sup>0</sup> s hodnotou získanou z celkové bilance Fe (Tab. 34), liší se tyto dvě hodnoty o cca 150 mg Fe (22 %). Tato nepřesnost je pravděpodobně způsobena metodou odběru vzorků.

Stejným postupem jako v předchozích testech (viz. Obr. 20) byly identifikovány 3 frakce zasáknutého nanoželeza. S ohledem na stáří vzorku, kdy bylo pro tento test použito nanoželezo z nové dodávky, si lze všimnout vysokého podílu frakcí s malými částicemi. Frakce I. a II. představují přes 80 % injektovaného nanoFe<sup>0</sup>. Podíl jednotlivých identifikovaných frakcí je zachycen v Tab. 36. Opět jsou výsledky v dobré shodě s měřením velikostní distribuce na Zetasizeru Nano.

Frakce	Podíl [%]	Podíl [g]
I.	32	2,6
II.	53	4,4
III.	15	1,2

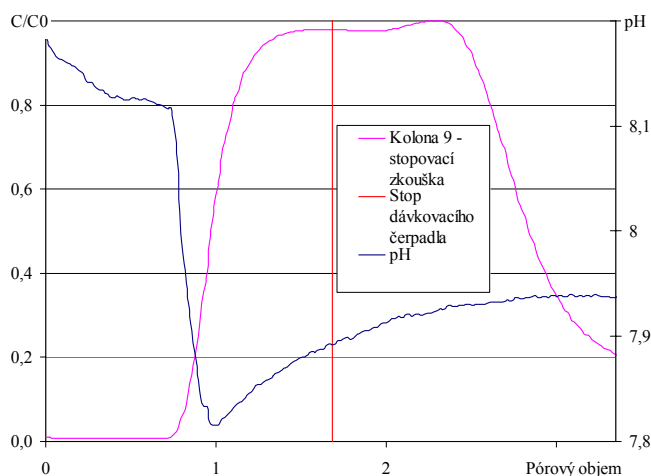
Tab. 36 Kolonový experiment 8: zastoupení identifikovaných frakcí nanoželeza v koloně.

#### B.4 Kolonový experiment 9 – 5.listopad 2008

Od tohoto kolonového experimentu bylo používáno vylepšené metodiky popsané v kapitole 3.2.5 (Kolonové experimenty II.). Kolona byla do výšky 30 cm naplněna křemičitým pískem (koncentrace Fe pozadí na úrovni 0,2 mg/g horniny), ve spodní části byl opět použit šterkový filtr (do výšky cca 1,5 cm). Suspenze byla do kolony vtláčena po dobu 246 minut. Vypočtená rychlost proudění kolonou byla při daném celkovém průtoku 44 mL/min 42,1 m/den. Ostatní parametry testu jsou uvedeny v Tab. 37. Po sestavení kolony byla provedena stopovací zkouška, při které bylo ve výstupní vodě měřeno kromě vodivosti také pH.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$1 \times 10^{-3}$	0,39	562	43,9	42,1	246	0,18	1,9

Tab. 37 Kolonový experiment 9: parametry testu.



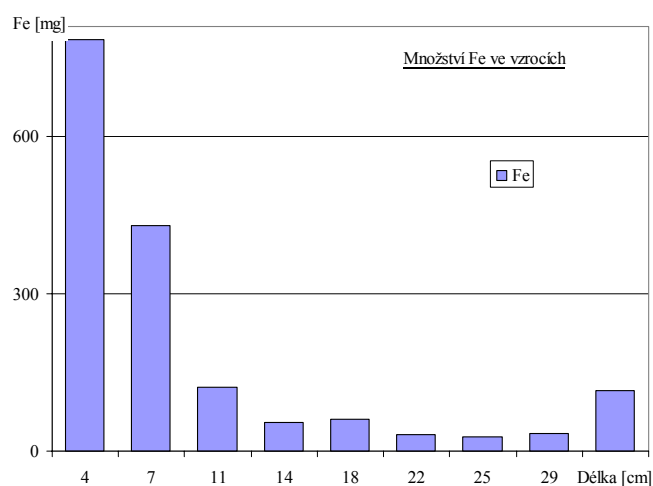
Obr. 21 Kolonový experiment 9: stopovací zkouška.

Pro zásak bylo použito nanoželezo NANO IRON s.r.o. s označením T60. Povrch tohoto nanoželeza byl experimentálně modifikován pomocí tenzidu Tween 60. Cílem této modifikace bylo potlačit tendenci nanočástic k agregaci a zlepšit tedy jejich migrační schopnosti. Test měl sloužit pro reálné porovnání migračních schopností s ostatními druhy různě modifikovaných typů nanoFe<sup>0</sup>.

Zasáknutí suspenze s nanoFe<sup>0</sup> probíhalo stejným způsobem jako v předchozích experimentech, v průběhu zasakování byly na výstupu kolony v měřící cele měřeny základní fyzikálně-chemické parametry (pH, ORP, vodivost). Bohužel po ukončení testu se ukázala chyba na použité ORP elektrodě, jsou tak zaznamenány pouze průběhy vodivosti a pH výstupní vody. Po ukončení zasakování byla kolona odstavena bez vypouštění vody a umístěna do mrazicího boxu. Po zmrazení byla rozřezána na několik vzorků, ve kterých bylo provedeno měření celkové koncentrace Fe. Průběh migrace byl navíc dokumentován fotoaparátem, který automaticky snímal celý povrch kolony.

Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentuální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	1322	0,019	25	1,5
1	4,0	229	3,43	785	47,3
2	7,4	193	2,23	431	25,9
3	10,7	187	0,65	122	7,3
4	14,4	211	0,26	56	3,3
5	18,0	205	0,30	61	3,7
6	22,0	229	0,14	32	1,9
7	25,4	195	0,14	28	1,7
8	29,0	203	0,16	33	2,0
9	32,0	227	0,51	115	6,9
Suma	>>>>	1879	>>>>	1662	100

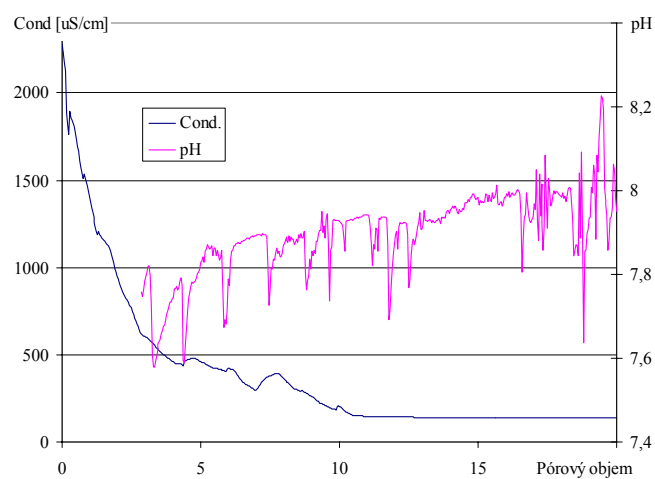
Tab. 38 Kolonový experiment 9: množství celkového Fe ve vzorcích.



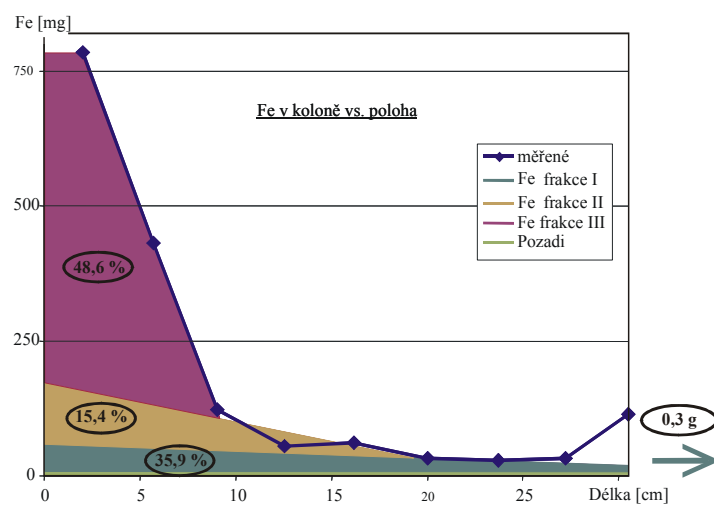
Obr. 22 Kolonový experiment 9: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích.

Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (1,5 L - koncentrace Fe 1300 mg/L)	1,94
Celkové množství změřeného Fe v koloně	1,64
Fe ve vodě proteklé kolonou	0,3

Tab. 39 Kolonový experiment 9: balance Fe.



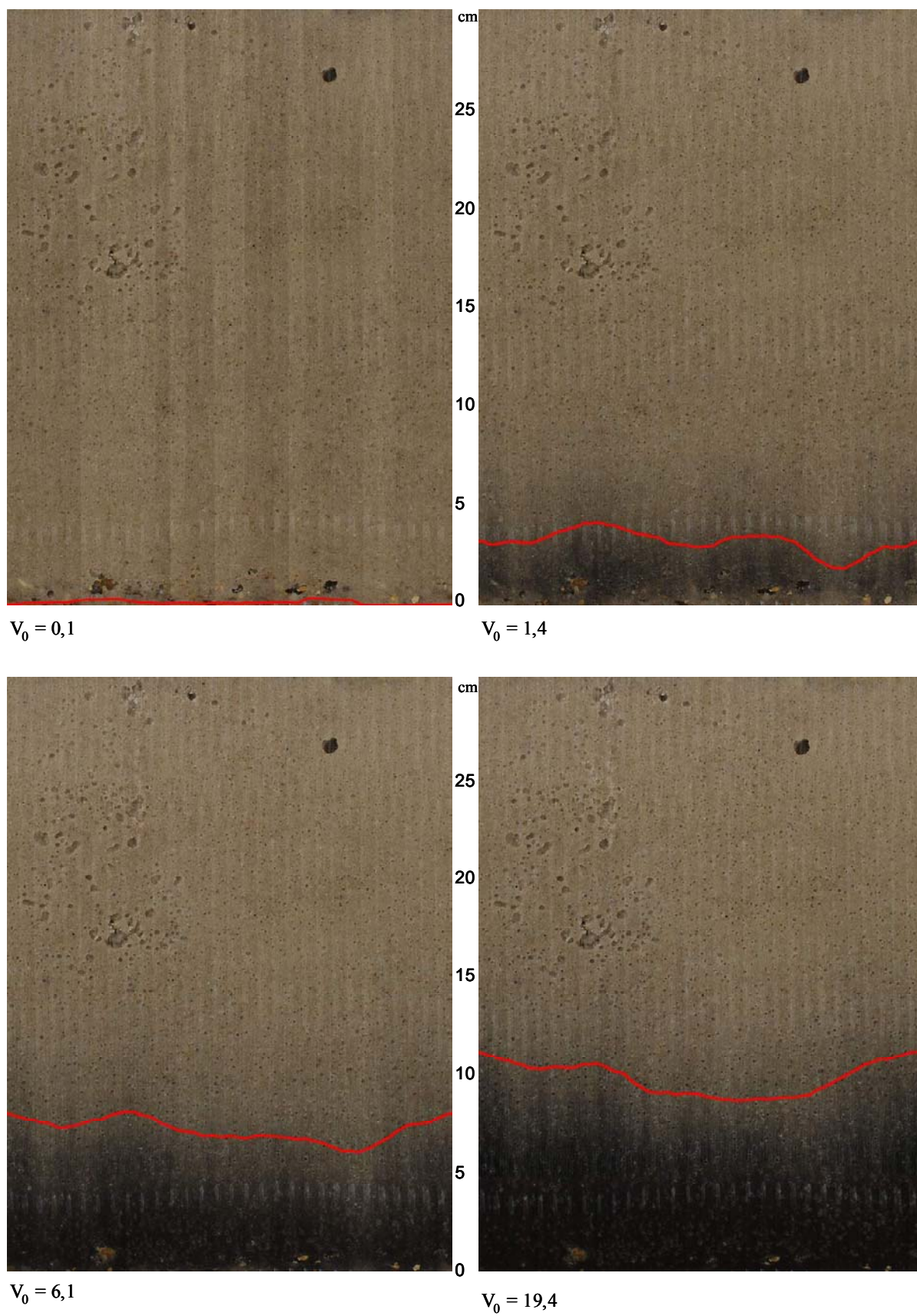
Obr. 23 Kolonový experiment 9: graf závislostí měřených pH, Cond ve výstupní vodě.



Obr. 24 Kolonový experiment 9: určení podílu frakcí zasáknutého nanoFe<sup>0</sup> (procenta vyjadřují podíl v celkové sumě zasáknutého Fe).

Do kolony bylo formou suspenze zasáknuto celkem 1,9 g nanoFe<sup>0</sup> (typ NANO IRON T60). Po ukončení testu bylo v koloně identifikováno cca 1,6 g. Pokud při určování podílu frakcí migrujícího nanoželeza vyjdeme z předpokladu lineárního vývoje poklesu koncentrací Fe se vzdáleností od vstupu (což potvrzují výsledky předchozích experimentů), lze v posledním vzorku identifikovat cca 100 mg Fe, které bylo přítomno ve volné hladině nad koncem kolony (popř. na povrchu horniny ve formě sedimentujících agregátů). Tedy 0,3 g železných nanočástic (16 % z celkového zasáknutého množství) migrovalo celým objemem kolony až za výstup. Tato bilance je zachycena v Tab. 39. Podíl jednotlivých identifikovaných frakcí zastoupených v injektované suspenzi je uveden na Obr. 24.

Průběh migrace zasáknutého nanoFe<sup>0</sup> kolonou byl dokumentován pomocí fotoaparátu a speciálního zařízení, které umožňovalo zaznamenat migraci v celé koloně (viz. kapitola 3.2.5). Výsledné fotografie byly vyhodnoceny s využitím metod obrazové analýzy a byly tak získány panoramata celé kolony. Postup nanočástic kolonou je zaznamenán na Obr. 25. Z rozložení Fe v koloně byla zpětně pomocí metod obrazové analýzy stanovena migrace čela mraku frakce III. Jemnější frakce I a II nelze díky malému zabarvení vizuálně detekovat. Všechny tyto informace lze dobře využít při návrhu modelu migrace.



Obr. 25 Kolonový experiment 9: záznam migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou. Vyznačená červená linie odpovídá migraci čela nejhrubší frakce III.

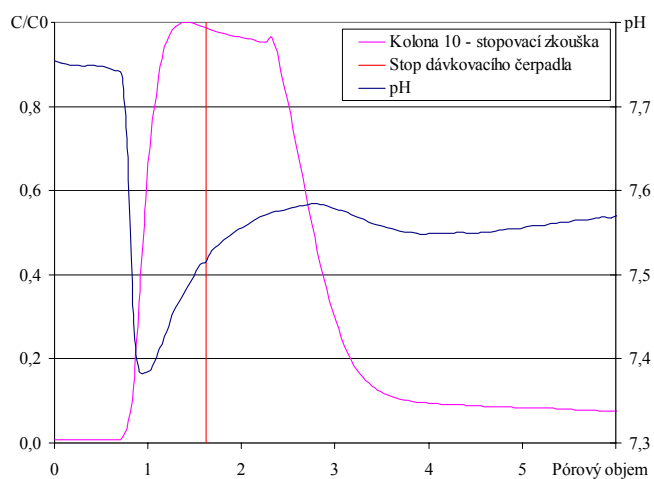


## B.5 Kolonový experiment 10 – 7.listopad 2008

V tomto experimentu byla testována migrace železných nanočástic NANO IRON s.r.o. modifikovaných pomocí tenzidu Tween 20. Doba aplikace suspenze byla 556 minut, při celkovém průtoku 53,6 mL/min – to odpovídá rychlosti proudění 51,5 m/den. Ostatní parametry testu jsou uvedeny v Tab. 40.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$8,5 \times 10^{-4}$	0,39	477	53,6	51,5	556	0,08	2,4

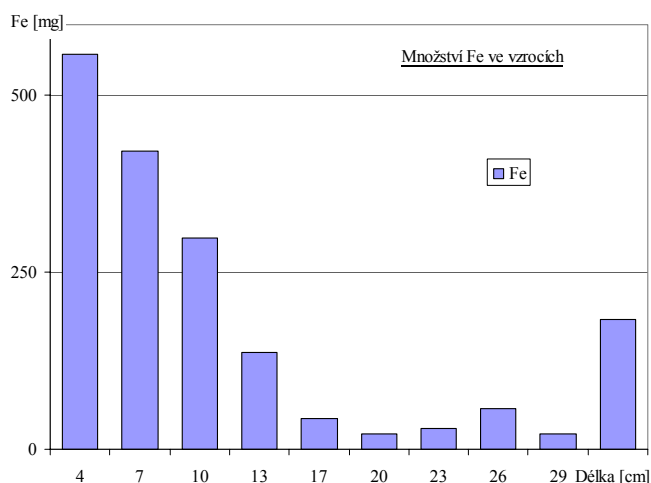
Tab. 40 Kolonový experiment 10: parametry testu.



Obr. 26 Kolonový experiment 10: stopovací zkouška.

Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentuální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	1303	0,019	25	1,4
1	3,6	210	2,66	558	31,5
2	6,9	194	2,17	421	23,8
3	10,1	191	1,56	298	16,8
4	13,3	183	0,75	137	7,8
5	16,6	194	0,22	43	2,4
6	19,9	199	0,11	21	1,2
7	23,1	183	0,16	30	1,7
8	26,1	177	0,32	57	3,2
9	29,2	183	0,12	22	1,2
10	32,0	286	0,64	183	10,3
Suma	>>>>	2000	>>>>	1771	100

Tab. 41 Kolonový experiment 10: množství celkového Fe ve vzorcích.



Obr. 27 Kolonový experiment 10: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích.

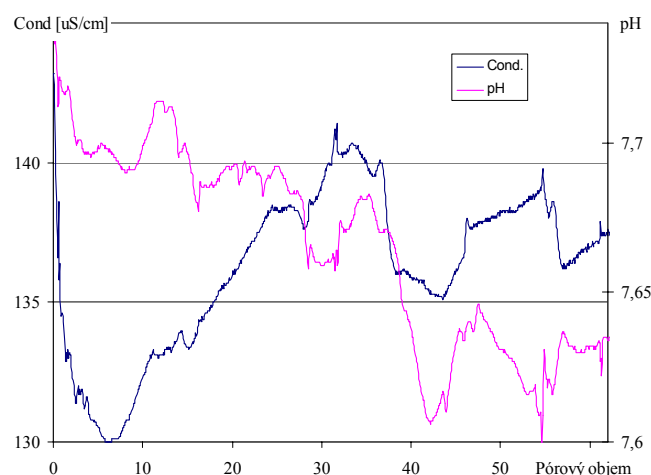
Z naměřeného poklesu koncentrací celkového Fe v koloně lze v tomto případě usuzovat na existenci 2 frakcí. Postup určení frakcí je zachycen na Obr. 29. Hrubší část  $\text{nanoFe}^0$  – frakci II, lze identifikovat v lineárním poklesu  $\text{Fe}_{\text{celk.}}$  v prvních 5 vzorcích od vstupu do kolony. Zbylá část zasáknutého nanoželeza pak připadá na nejmenší a také nejmobilnější frakci I. Z celkové bilance Fe v koloně (viz Tab. 42) plyne, že cca 0,6 g (25 %) všeho zasáknutého nanoželeza migrovala až za výstup z kolony – ve formě nejmobilnější frakce I. Nejhrubší frakce III, která byla identifikována v předchozích experimentech, nebylo možno v tomto případě detekovat. Toto může mít několik příčin: a) modifikací povrchu pomocí TWEENu 20 je natolik omezena agregace, že nejhrubší částice s rozměrem  $1^1 \mu\text{m}$  vznikají

velmi omezeně; b) kombinací malé vstupní koncentrace nanoFe<sup>0</sup> (cca poloviční oproti předchozím testům) a vyšší rychlosti proudění se zvýší vliv advekce na částici, což sníží čas, po který je částice vystavena kontaktu s ostatními. V tomto případě ovlivnily dobrý výsledek migrace pravděpodobně kombinace obou zmíněných faktorů. Použitý tenzid TWEEN 20 lze tedy z pohledu migrace hodnotit velmi pozitivně stejně jako způsob aplikace malých koncentrací nanoFe<sup>0</sup> v delším časovém horizontu.

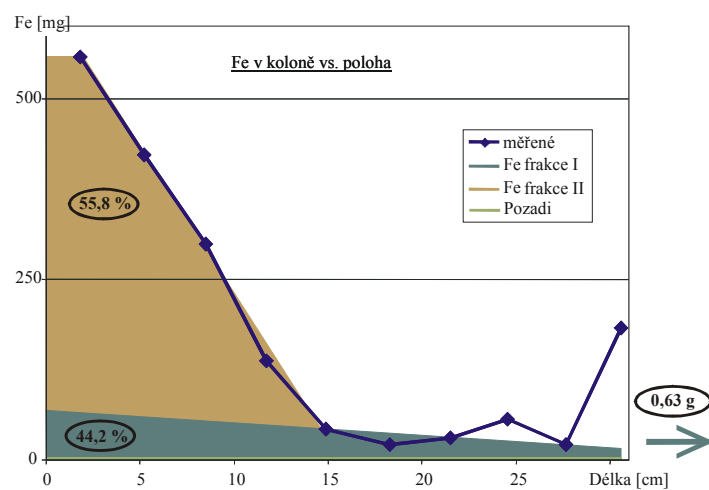
Naměřené poklesy/vzrůsty množství Fe ve zbylých 4 vzorcích lze přisoudit heterogenitám v proudovém poli kolony. Vzrůst měřeného množství Fe v posledním vzorku z kolony je způsoben tím, že v oblasti konce kolony je i přes výplň štěrkem větší efektivní pórovitost, čímž klesá rychlost proudění a částice zde mohou snáze agregovat a sedimentovat na povrchu kolony.

Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (4,1 L - koncentrace Fe 577 mg/L)	2,37
Celkové množství změřeného Fe v koloně	1,75
Fe ve vodě proteklé kolonou	0,63

Tab. 42 Kolonový experiment 10: balance Fe.



Obr. 28 Kolonový experiment 10: graf závislosti měřených pH, Cond ve výstupní vodě při zásaku nanoFe<sup>0</sup>.



Obr. 29 Kolonový experiment 10: určení podílu frakcí zasáknutého  $\text{nanoFe}^0$  (procenta vyjadřují podíl v celkové sumě zasáknutého Fe).



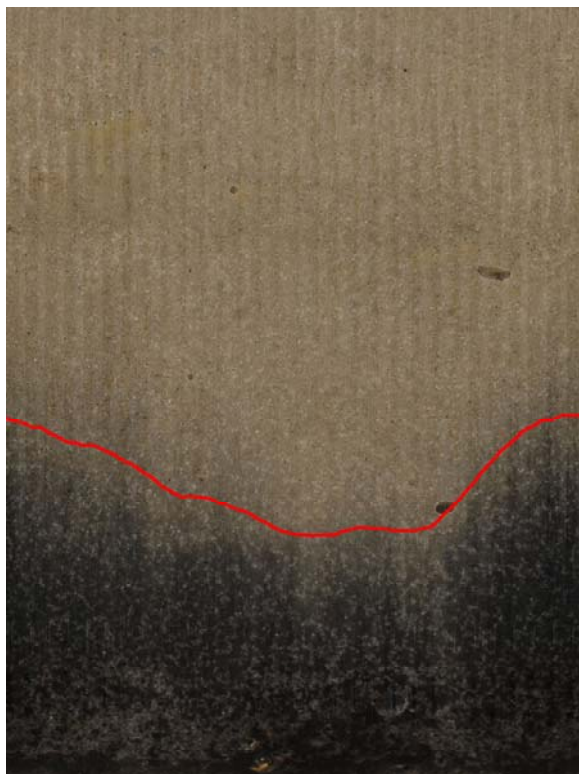
$V_0 = 6$



$V_0 = 12,4$



$V_0 = 40,4$



$V_0 = 62,5$

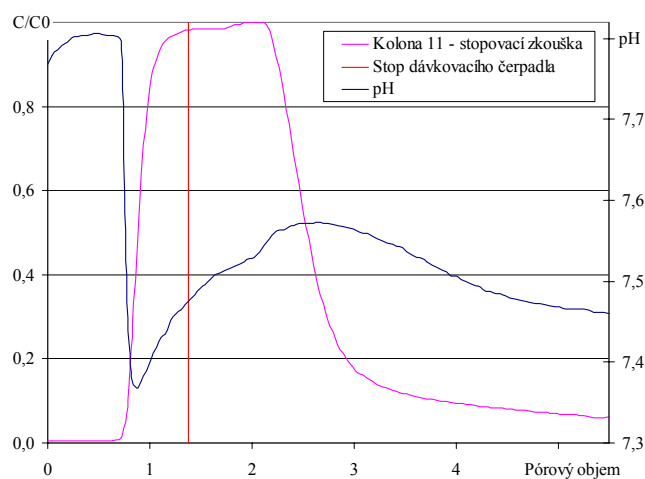
Obr. 30 Kolonový experiment 10: záznam migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou. Vyznačená červená linie odpovídá migraci čela nejhrubší Frakce II.

## B.6 Kolonový experiment 11 – 10.listopad 2008

Během tohoto experimentu bylo aplikováno nanoFe<sup>0</sup> TODA RNIP-10E, aby mohly být porovnány výsledky nanoFe<sup>0</sup> NANO IRON se standardní technologií dostupnou na trhu. Celková doba experimentu byla 391 min, měřený průtok byl na úrovni 52 mL/min, což odpovídá rychlosti proudění 50 m/den. Další parametry testu jsou uvedeny v Tab. 43.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$2 \times 10^{-5}$	0,39	535	51,9	49,8	391	0,08	1,7

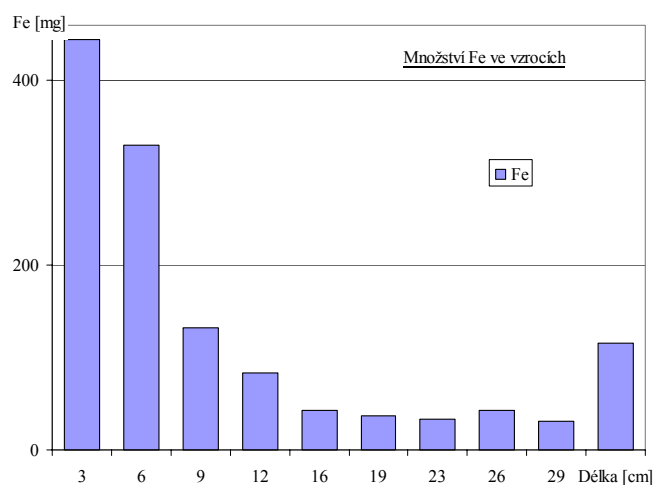
Tab. 43 Kolonový experiment 11: parametry testu.



Obr. 31 Kolonový experiment 11: stopovací zkouška.

Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	1494	0,019	28	2,2
1	2,9	178	2,49	444	34,3
2	6,1	189	1,75	330	25,6
3	9,1	186	0,71	132	10,2
4	12,4	201	0,42	84	6,5
5	15,8	205	0,21	43	3,3
6	18,9	189	0,19	37	2,8
7	22,6	225	0,15	34	2,6
8	26,3	225	0,19	42	3,3
9	29,0	161	0,19	31	2,4
10	32,0	219	0,53	116	9,0
Suma	>>>>	1978	>>>>	1293	100

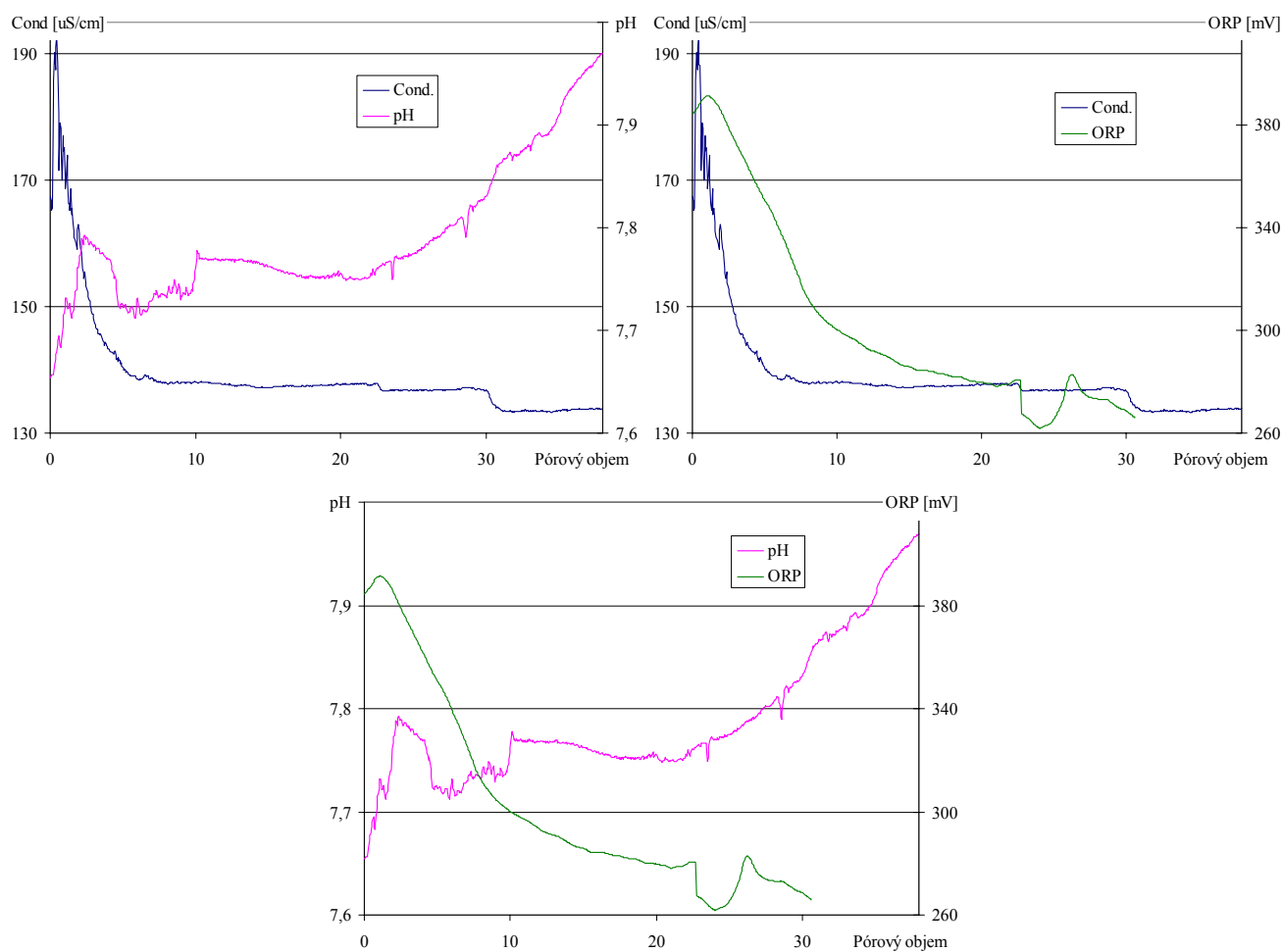
Tab. 44 Kolonový experiment 11: množství celkového Fe ve vzorcích.



Obr. 32 Kolonový experiment 11: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích.

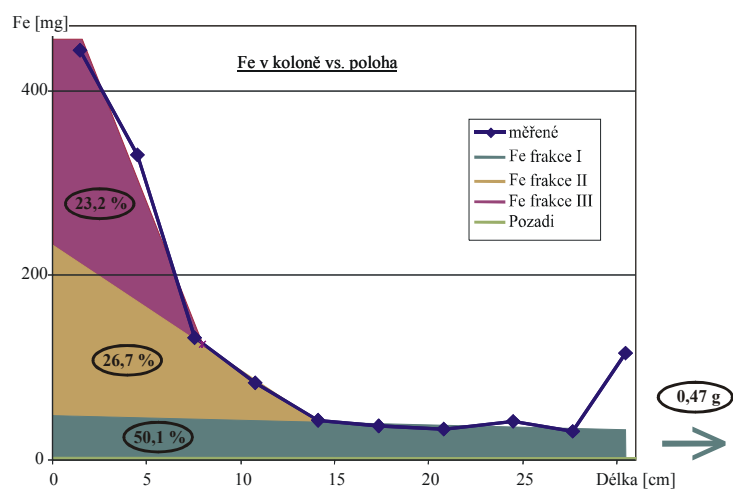
Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (2,8 L - koncentrace Fe 619 mg/L)	1,73
Celkové množství změřeného Fe v koloně	1,27
Fe ve vodě proteklé kolonou	0,47

Tab. 45 Kolonový experiment 11: balance Fe.



Obr. 33 Kolonový experiment 11: graf závislostí měřených pH, ORP, Cond ve výstupní vodě.

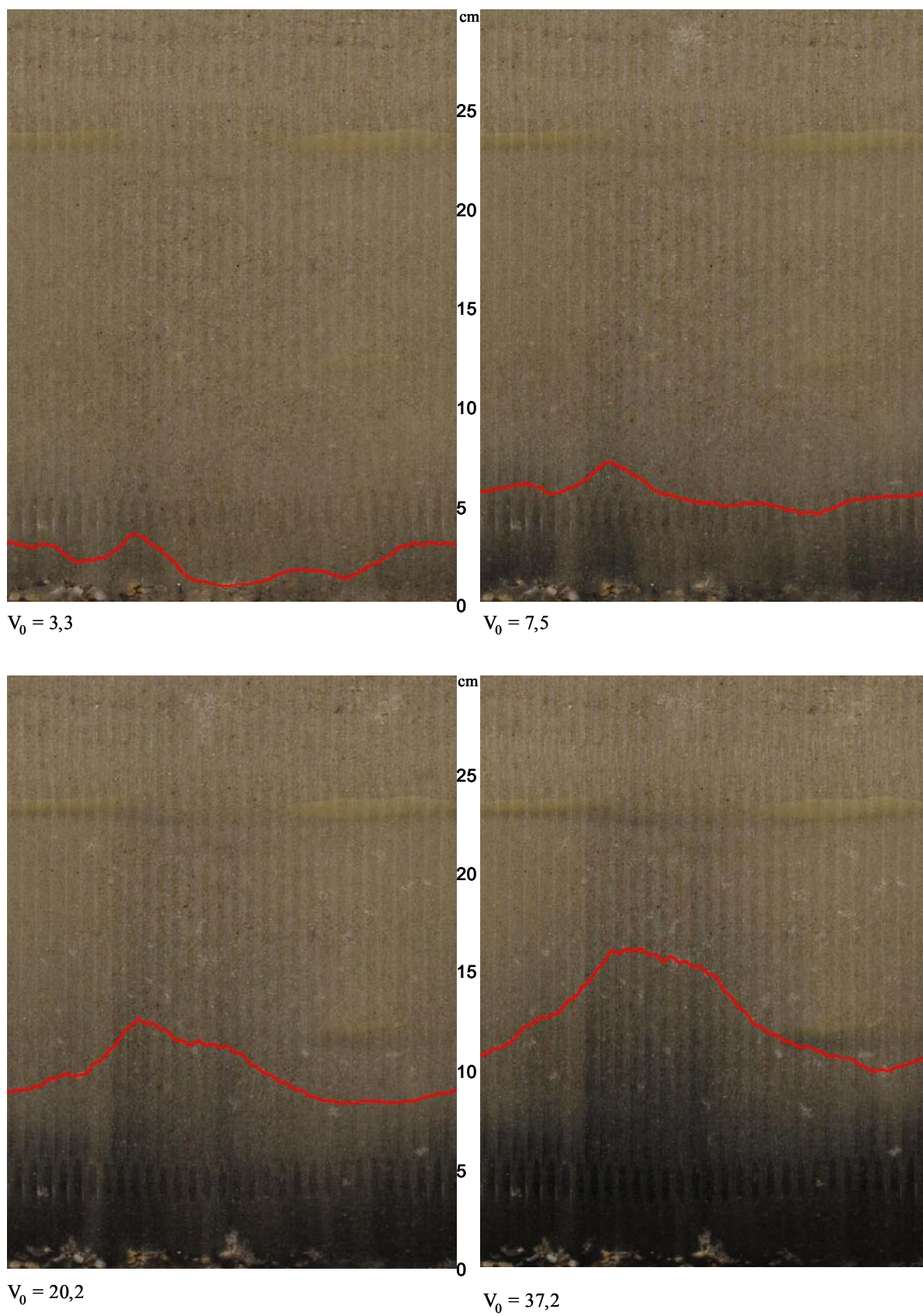




Obr. 34 Kolonový experiment 11: určení podílu frakcí zasáknutého nanoFe<sup>0</sup> (procenta vyjadřují podíl v celkové sumě zasáknutého Fe).

Frakce	Podíl [%]	Podíl [mg]
I	50,1	869
II	26,7	462
III	23,2	402

Tab. 46 Kolonový experiment 11: zastoupení identifikovaných frakcí nanoželeza v aplikované suspenzi.



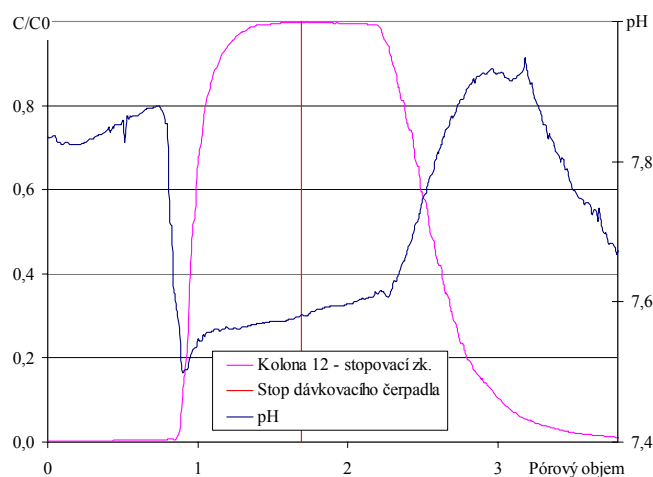
Obr. 35 Kolonový experiment 11: záznam migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou. Vyznačená červená linie odpovídá migraci čela frakce II.

## B.7 Kolonový experiment 12 – 29. leden 2009

Pro tento test bylo použito nanoželeza od NANO IRON s.r.o. s modifikací povrchu pomocí tenzidu Tween 80. Tento produkt je již komerčně dodáván na trh a začíná se v ČR větší měrou uplatňovat pro sanace horninového prostředí. V rámci výzkumného centra ARTEC se TU v Liberci podílela na jeho aplikaci ve spolupráci s MEGA a.s. na lokalitě KARBOX a.s. Hořice s kontaminací převážně tvořenou CHC. Specifikum tohoto experimentu oproti předchozím testům spočívalo v intenzivnějším promývání kolony. Na počátku byl použit celkový průtok 60,5 mL/min po dobu 227 minut – odpovídá rychlosti proudění 60 m/den, poté byl průtok zdvojnásoben na 121 mL/min po dobu 118 minut - odpovídá rychlosti proudění 121 m/den. Další parametry testu jsou uvedeny v Tab. 47.

$K_f$ [m/s]	Pórovitost	1 pórový objem [mL]	Průtok [mL/min]	Darcyho rychlost [m/den]	Doba dávkování nanoFe <sup>0</sup> [min]	Koncentrace nanoFe <sup>0</sup> na vstupu [g/L]	Celková dávka nanoFe <sup>0</sup> [g]
$7,8 \times 10^{-4}$	0,39	587	60,5	58	227	0,38	5,1
$7,8 \times 10^{-4}$	0,39	587	121	116	118	0,38	5,4

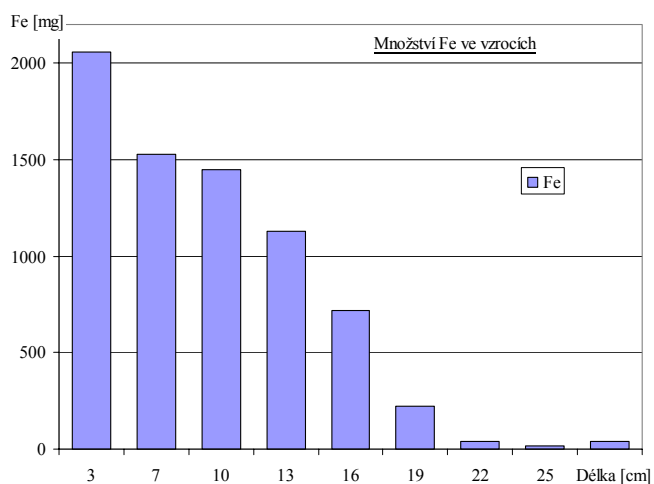
Tab. 47 Kolonový experiment 12: parametry testu.



Obr. 36 Kolonový experiment 12: stopovací zkouška, měření Cond, pH.

Označení vzorku	Vzdálenost konce vzorku od vstupu kolony [cm]	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace Fe [mg/g]	Celkové množství Fe ve vzorku [mg]	Procentuální podíl vzorku v celkové sumě Fe [%]
Slepý vz.	-	1261	0,019	24	0,3
1	3,3	214	9,63	2060	28,6
2	6,6	211	7,25	1529	21,2
3	9,9	215	6,74	1450	20,1
4	13,0	194	5,83	1131	15,7
5	16,0	197	3,63	716	9,9
6	19,4	216	1,02	220	3,0
7	22,5	199	0,20	39	0,5
8	25,3	181	0,08	15	0,2
9	28,7	220	0,18	39	0,5
Suma	>>>>	1847	>>>>	7197	100

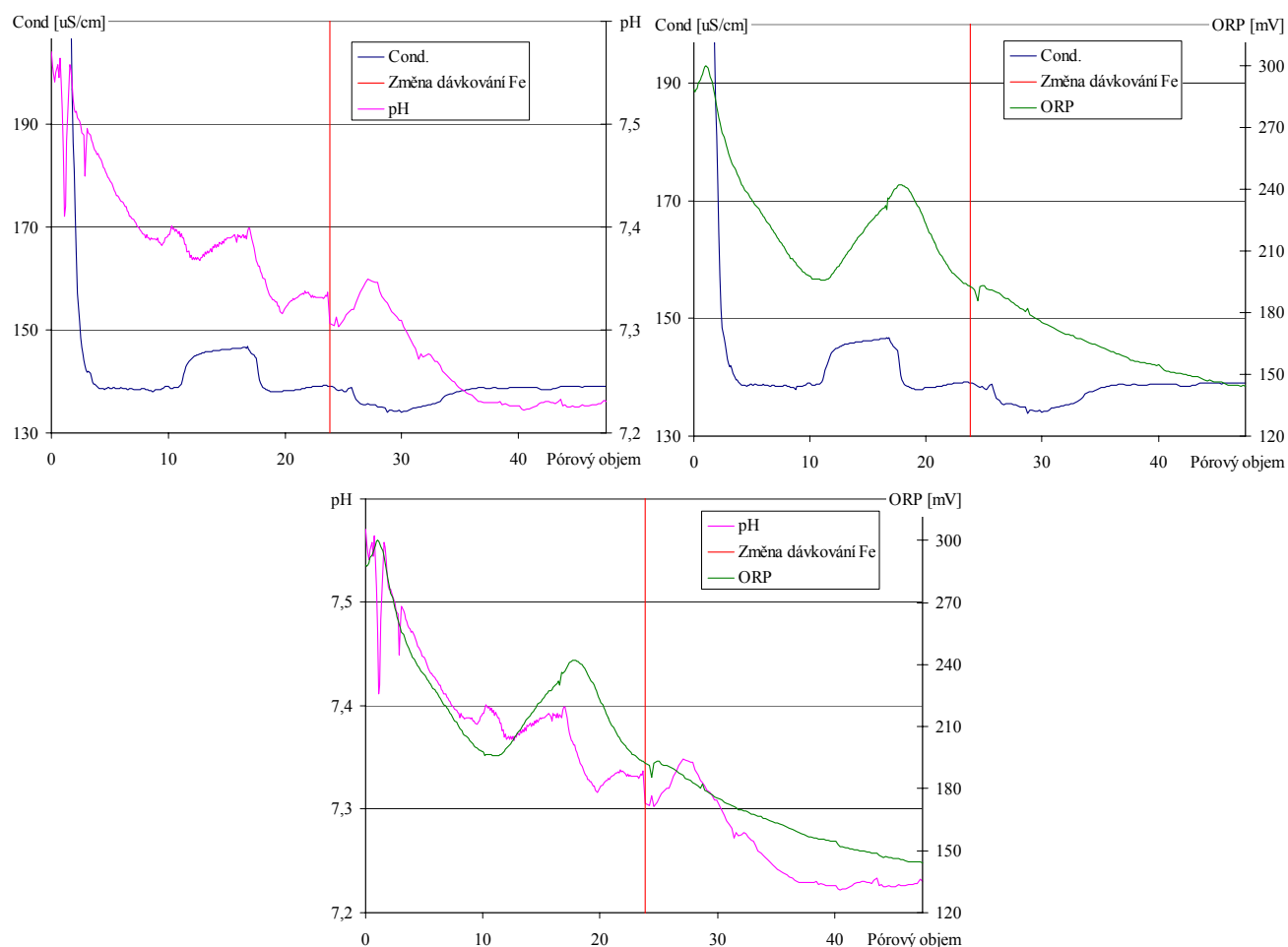
Tab. 48 Kolonový experiment 12: množství celkového Fe ve vzorcích.



Obr. 37 Kolonový experiment 12: graf množství změřeného celkového Fe ve vzorcích (koncentrace celkového Fe pozadí 0,019 mg/g – v každém vzorku cca 1<sup>1</sup> mg Fe).

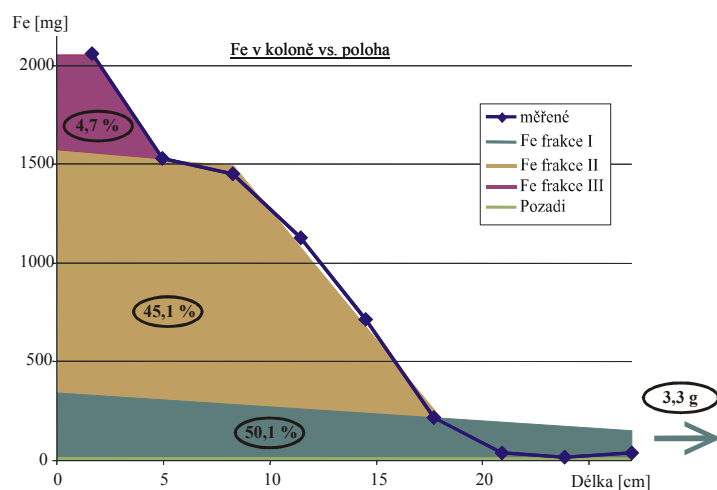
Vzorek	Fe [g]
Vstupní suspenze nanoFe (7,5 L - koncentrace Fe 1399 mg/L)	10,5
Celkové množství změřeného Fe v koloně	7,2
Fe ve vodě proteklé kolonou	3,3

Tab. 49 Kolonový experiment 12: celková bilance Fe.

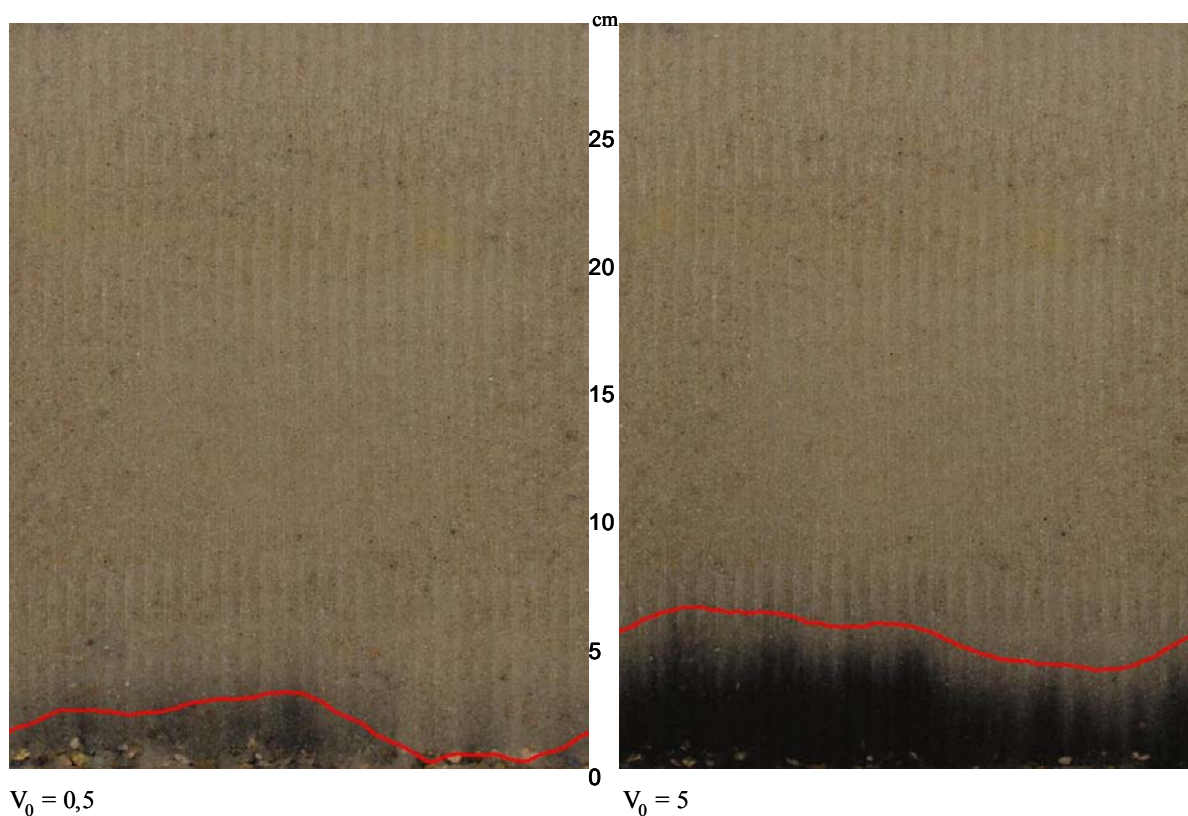


Obr. 38 Kolonový experiment 12: graf závislostí měřených pH, ORP, Cond ve výstupní vodě při zasakování nanoFe<sup>0</sup>.

Na grafech ORP a pH lze zaznamenat malý skokový pokles obou parametrů při zintenzivnění dávkování suspenze (to může být způsobeno zvětšením průtoku – naředěním). Podobný jev lze pozorovat u vodivosti.

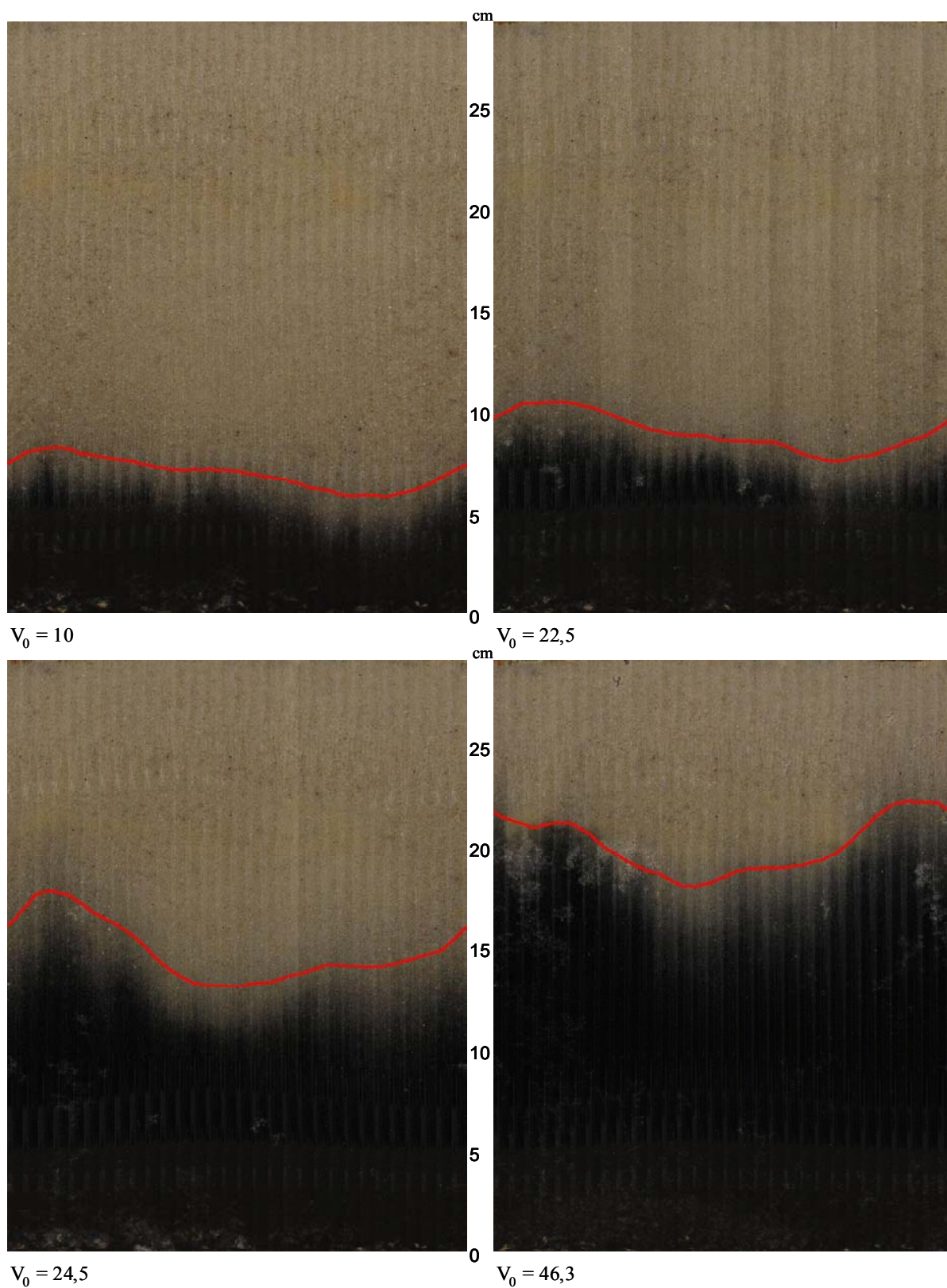


Obr. 39 Kolonový experiment 12: určení podílu frakcí zasáknutého nanoFe<sup>0</sup> (procenta vyjadřují podíl v celkové sumě změřeného Fe v koloně).



Obr. 40 Kolonový experiment 12: záznam migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou (pórový objem: 0,5 a 5). Vyznačená červená linie odpovídá migraci čela frakce II.





Obr. 41 Kolonový experiment 12: záznam migrace nanoFe<sup>0</sup> kolonou (pórový objem: 10; 22,5; 24,5 a 46,3). Vyznačená červená linie odpovídá migraci čela frakce II.

## B.8 Porovnání výsledků kolonových testů 9-12

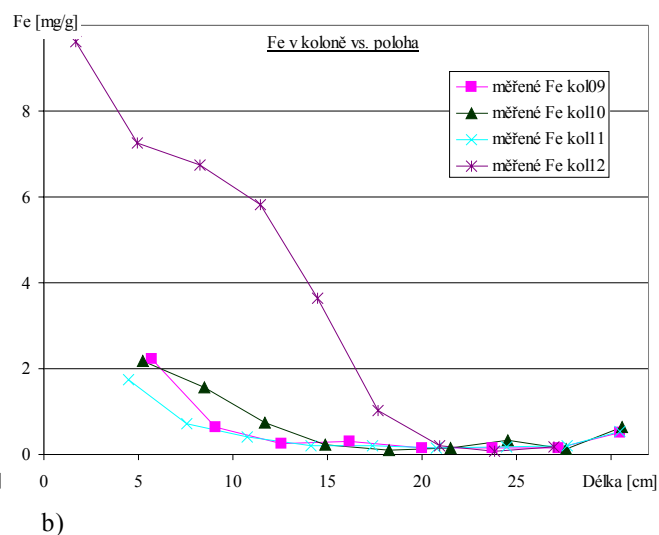
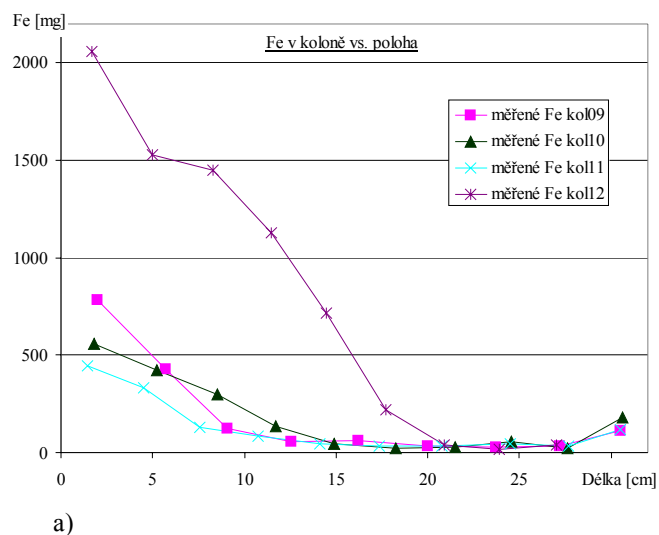
Soubor kolonových testů 9-12 byl proveden podle nové metodiky popsané v kapitole 3.2.5. Tyto testy byly určeny k porovnání migračních schopností tří nových typů nanoFe<sup>0</sup> od výrobce NANO IRON s.r.o. Jednalo se o tři nanoželeza, která se lišila typem látky použitým k povrchové stabilizaci. Konkrétně bylo pro jejich stabilizaci použito tenzidu TWEEN, a to typů: T20, T60 a T80. Dalším úkolem těchto testů bylo porovnat migrační schopnosti s komerčním nanoFe<sup>0</sup> TODA.

Při této sadě kolonových testů bylo použito menších skleněných válců s vnitřním průměrem 7 cm a délkou 34 cm s náplní křemičitého písku ve spodní části doplněné šterkovým filtrem. U každé nové kolony bylo po jejím sestavení a ustálení proudění provedeno měření koeficientu propustnosti metodou proměnného hydrostatického spádu a stopovací test. Změřené koeficienty filtrace byly u kolon 9, 10 a 12 na úrovni  $8 - 10 \times 10^{-4}$  m/s. Pouze u kolony 11 byl naměřen řádově menší koeficient filtrace na úrovni  $2 \times 10^{-5}$  m/s. Tato nízká propustnost měla příčinu v heterogenitě tvořené jílovitými částicemi, které bylo možné v horninovém prostředí kolony i vizuálně detekovat (viz Obr. 35). Výsledné rychlosti proudění byly na úrovni 50 m/den. Tab. 50 zachycuje souhrnné porovnání všech důležitých parametrů těchto kolonových experimentů.

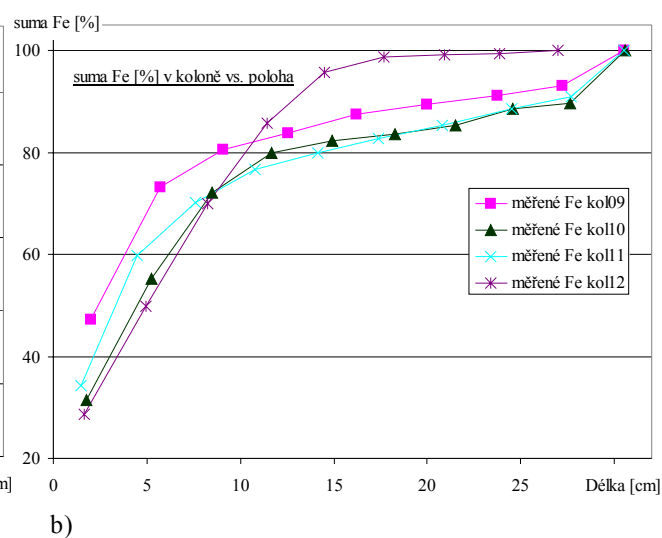
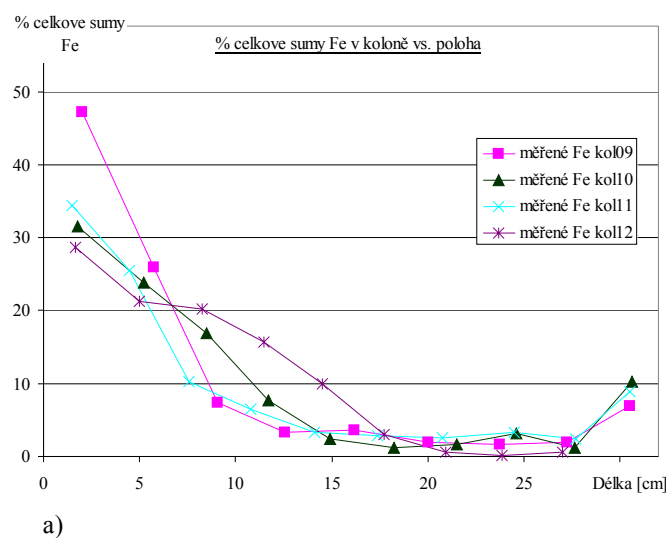
Kolona	Typ Fe	Doba zasakování nanoFe <sup>0</sup> [min]	K <sub>r</sub> [m/s]	Počet V <sub>0</sub> celkem	Darcyho rychlost [m/den]	Vstup. konc. Fe [g/L]	Fe vstup [g]	Fe v koloně [g]	Fe ve vodě proteklé kolonou [g]	Frakce I [%]	Frakce II [%]	Frakce III [%]
9	NI T60*	246	$1 \times 10^{-3}$	26	42,1	0,18	1,9	1,6	0,3	35,9	15,4	48,6
10	NI T20*	556	$8,5 \times 10^{-4}$	62,5	51,5	0,08	2,4	1,8	0,6	44,2	55,8	-
11	TODA	391	$2 \times 10^{-5}$	37,8	49,8	0,08	1,7	1,3	0,5	50,1	26,7	23,2
12	NI T80*	227; 118	$7,8 \times 10^{-4}$	23; 24	58; 116	0,38	10,5	7,2	3,3	50,1	45,1	4,7

Tab. 50 Kolonový experiment 9 – 12: porovnání základních parametrů experimentů, celkové bilance Fe a podílu určených frakcí. \* - nanoFe<sup>0</sup> NI Txx = NANO IRON + stabilizátor TWEEN (60, 20, 80).

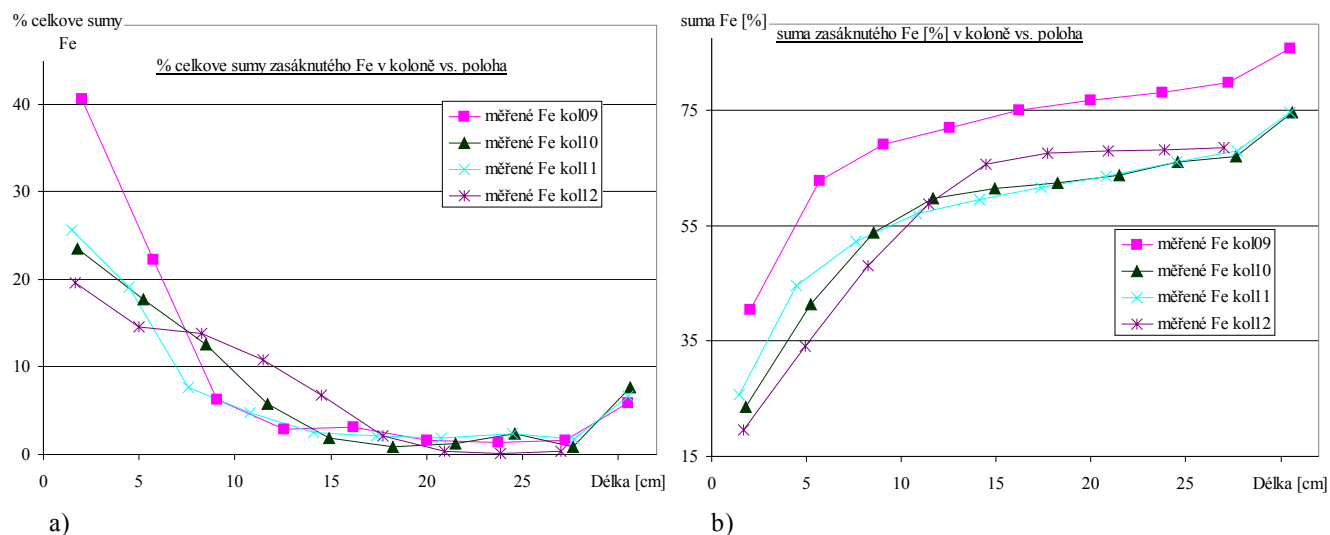




Obr. 42 Kolonový experiment 9 – 12: a) měřené koncentrace  $Fe_{\text{celk.}}$ ; b) měřené koncentrace (mg Fe na 1 g horniny).



Obr. 43 Kolonový experiment 9 – 12: a) procentuální vyjádření množství Fe měřeného ve vzorku vztahované k celkové sumě Fe v koloně; b) kumulativní procentuální hodnoty.



Obr. 44 Kolonový experiment 9 – 12: a) procentuální vyjádření množství Fe měřeného ve vzorku vztahované k celkové sumě zasáknutého Fe v koloně; b) kumulativní procentuální hodnoty.

Z pohledu bilance zasáknutého  $\text{nanoFe}^0$  dosáhl nejlepšího výsledku produkt NANO IRON stabilizovaný pomocí tenzidu Tween 80 (NI T80), když více jak 31 % migrovalo celým objemem kolony. Velmi podobného výsledku, avšak s menší koncentrací  $\text{nanoFe}^0$  na vstupu do kolony (o více jak 80 %), dosáhl produkt TODA – přes 29 % zasáknutého nanoželeza migrovalo celým objemem kolony. Třetím v pořadí ze zkoušené čtveřice nanoželez byl další produkt od NANO IRON stabilizovaný tensidem Tween 20. Tento výsledek je však podmíněn malou vstupní koncentrací (na úrovni TODAY) a dlouhou dobou aplikace – kolonou bylo přečerpáno více jak 60 pórových objemů. Nejhoršího výsledku z pohledu bilance (množství migrujícího  $\text{nanoFe}^0$  až za výstup z kolony) dosáhlo  $\text{nanoFe}^0$  NANO IRON modifikované pomocí Tweenu 60 – 16 % aplikovaného nanoželeza migrovalo až za výstup.

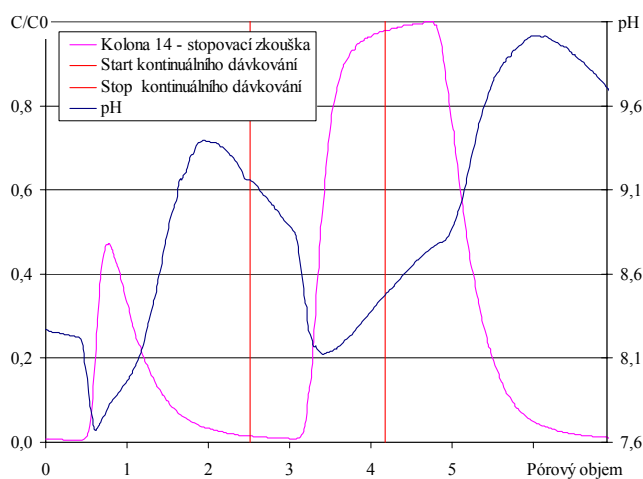
Obecně lze říci, že nejhoršího výsledku dosáhlo nanoželezo NANO IRON modifikované Tweenem 60. I přes malý čas aplikace, který může vysvětlit menší množství  $\text{nanoFe}^0$  migrujícího celým objemem kolony, si lze všimnout vysokého podílu hrubých frakcí (nejhrubší frakce III byla zastoupena z více jak 48 %) a s tím souvisejícího velkého množství  $\text{nanoFe}^0$  v první části kolony. I přes velmi dobrou počáteční propustnost ( $1 \times 10^{-3}$  m/s) tak dochází k ucpávání volných pórů horniny a omezování migrace mobilnějších frakcí.

Zbýlé tři typy testovaných nanoželez dosáhly velmi podobných výsledků. Velmi nadějně se pak jeví nanoželezo NANO IRON s povrchovou modifikací Tweenem 80. I přes vysoké vstupní koncentrace (4krát vyšší než u ostatních testů) bylo možno identifikovat pouze malý podíl nejhrubší a tedy nejhůře migrující frakce III (na úrovni 5 % z celkového množství

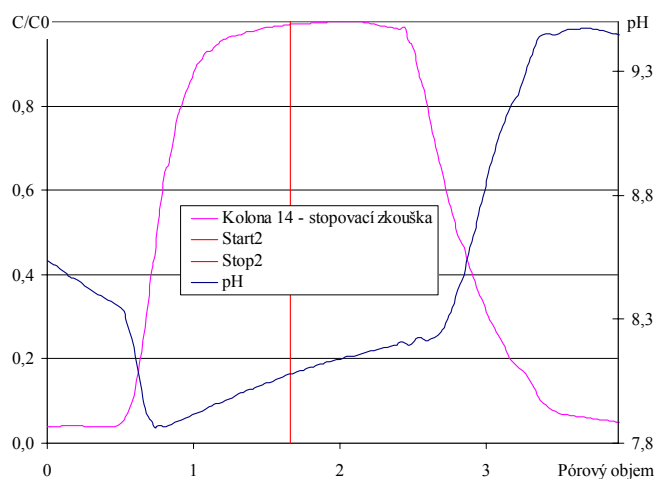
zasáknutého Fe). Obecně toto platí i pro NI T20. Při jejich porovnání s komerčním produktem TODA lze pozorovat menší tendenci k vytváření nejhrubších frakce, což je ve shodě s měřeními velikostní distribuce na Zetasizeru Nano, která byla také v rámci této práce provedena.

Také na základě těchto pozitivních výsledků s nanoFe<sup>0</sup> NANO IRON s povrchovou modifikací Tweenem 80 byla tato látka vybrána pro účely povrchové modifikace při komerční výrobě produktu 25S.

## B.9 Kolonový experiment 14 – Piešťany

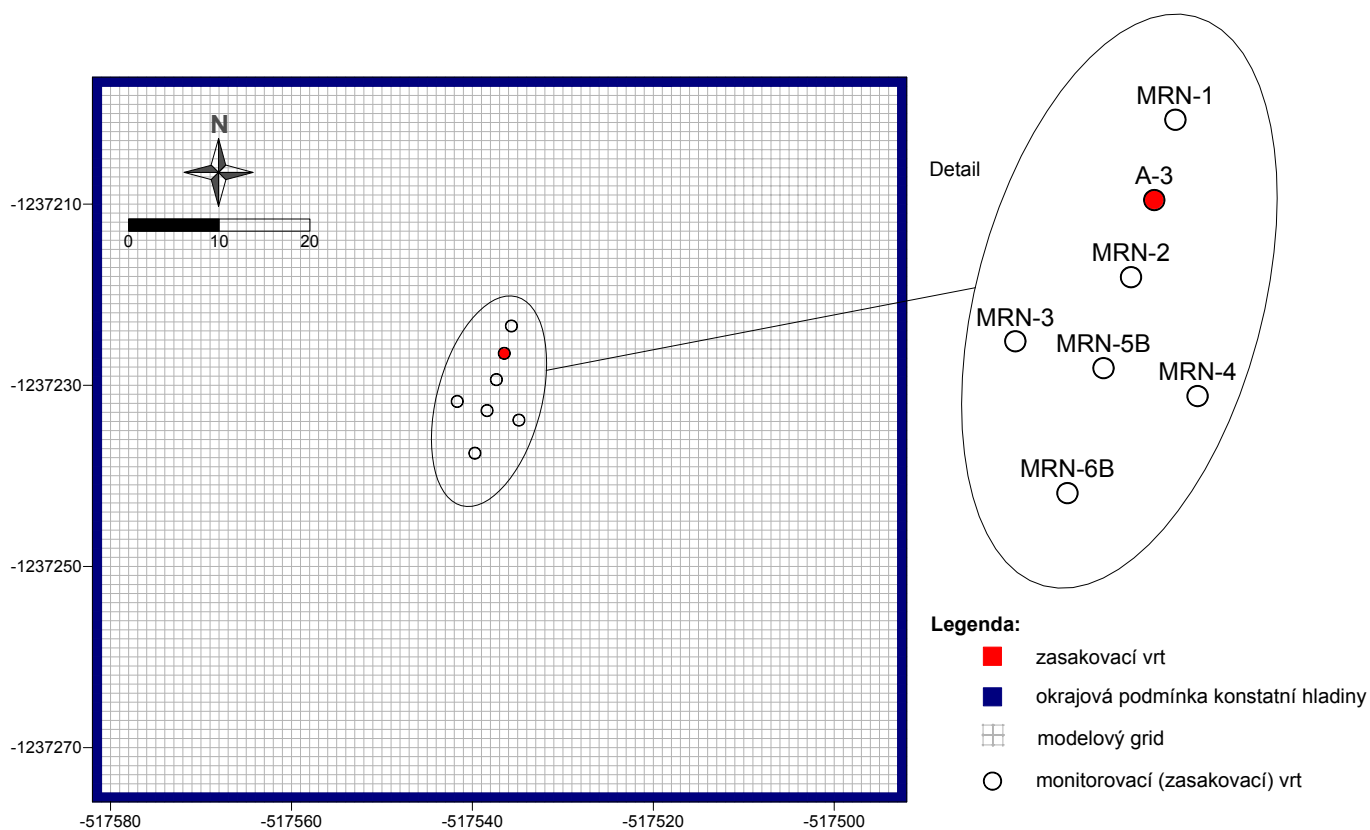


Obr. 45 Kolonový experiment 14: stopovací test 1. Aplikace stopovače pomocí jednorázové koncentrované dávky stopovače, následovaná kontinuálním zasakováním stopovacího roztoku pomocí oběhového čerpadla.

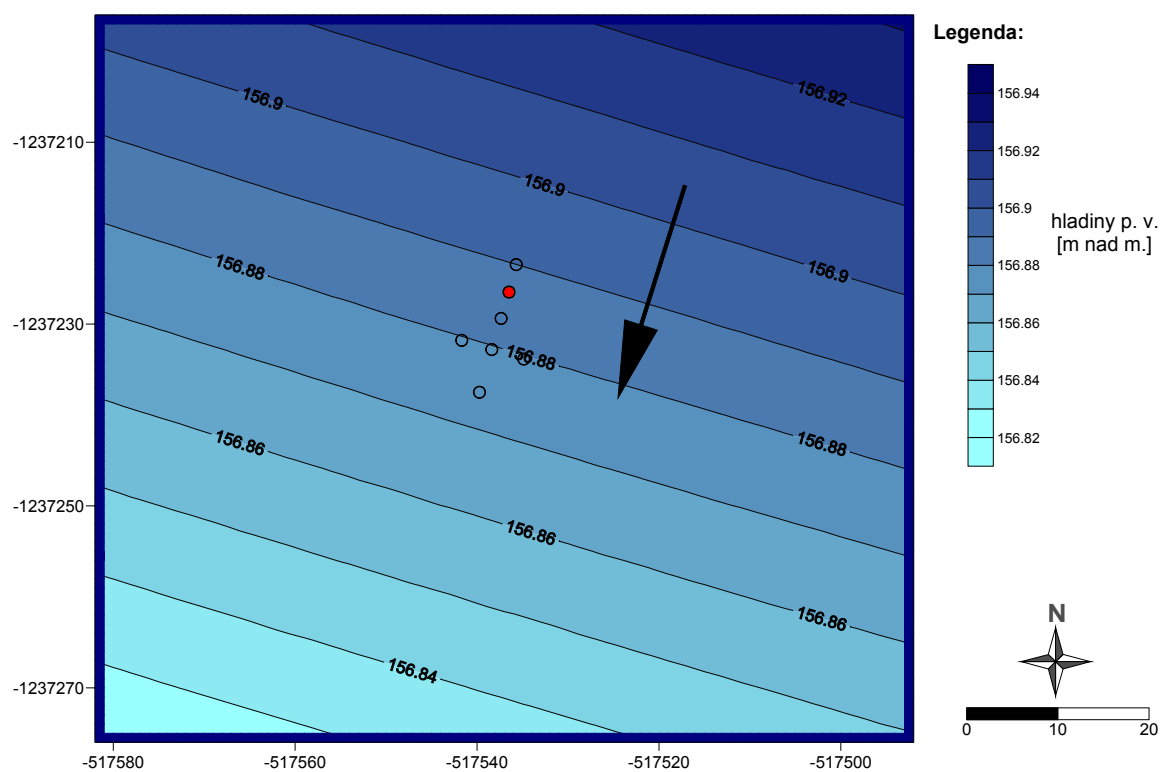


Obr. 46 Kolonový experiment 14: stopovací test 3. Kontinuální dávkování stopovače pomocí dávkovacího čerpadla se zajištěním průtoku oběhovým čerpadlem (stejný systém jako při aplikaci suspenze  $\text{nanoFe}^0$ ).

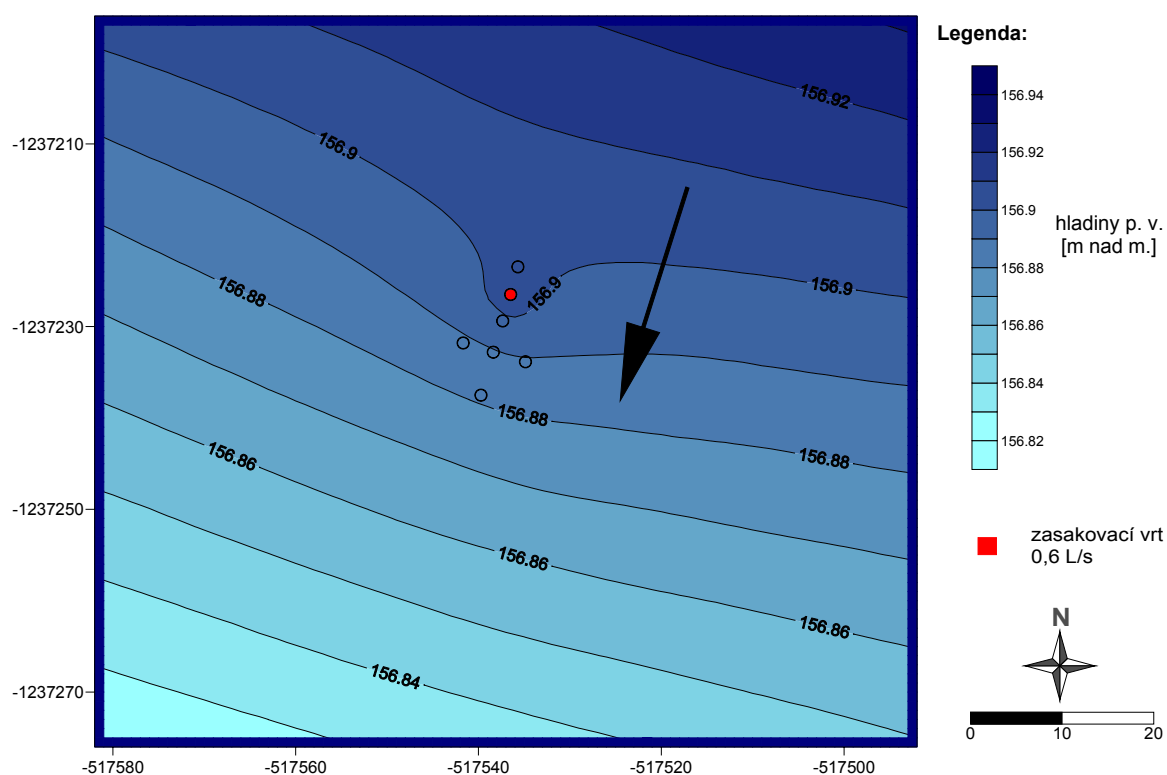
### B.10 Model migrace $\text{nanoFe}^0$ na lokalitě Piešťany



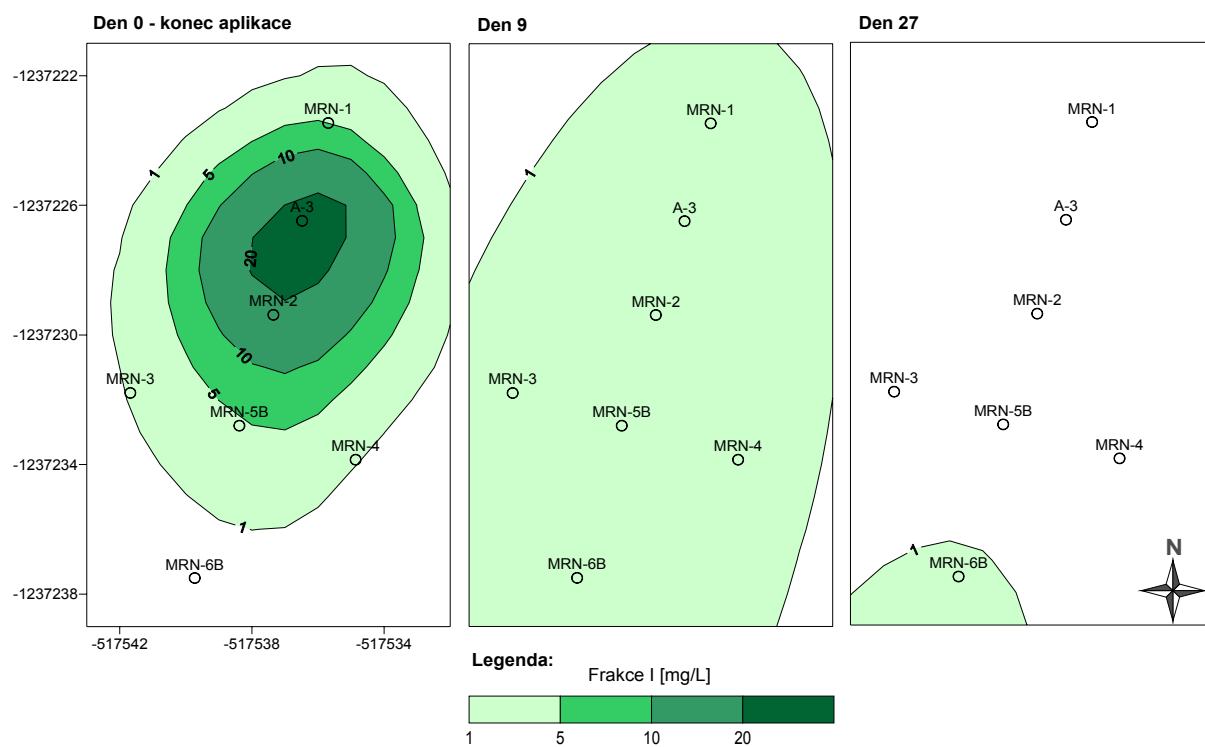
Obr. 47 Numerický model Piešťany: popis.



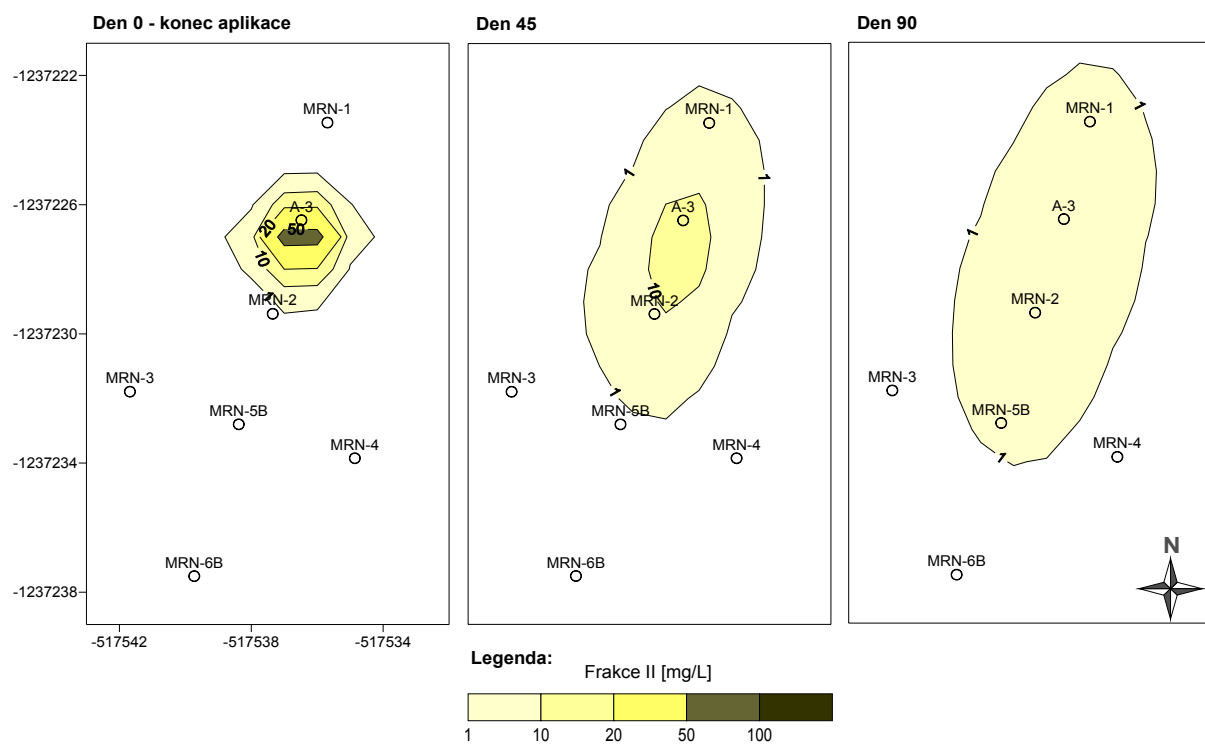
Obr. 48 Numerický model Piešťany: ustálené vypočtené hladiny podzemní vody. Průměrná rychlost proudění cca 0,8 m/den.



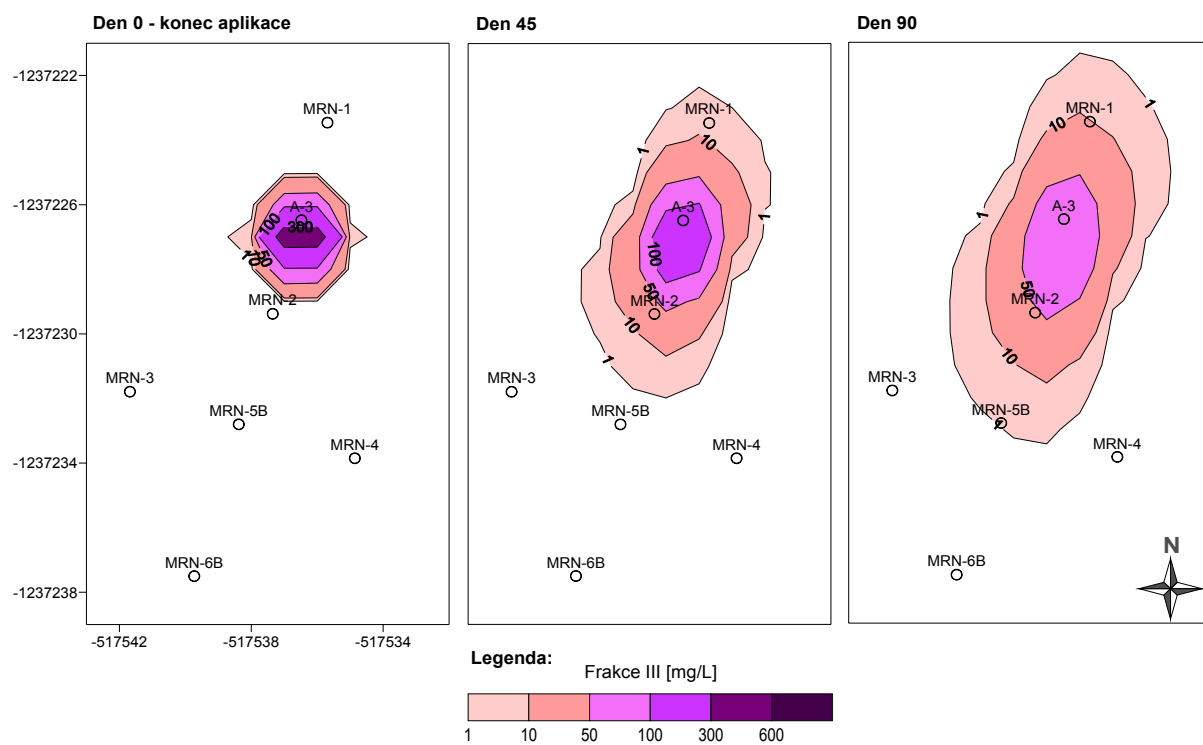
Obr. 49 Numerický model Piešťany: vypočtené hladiny podzemní vody ovlivněné zasakováním suspenze s nanoFe<sup>0</sup>.



Obr. 50 Numerický model Piešťany: vypočtená migrace nanoFe<sup>0</sup> frakce I.



Obr. 51 Numerický model Piešťany: vypočtená migrace nanoFe<sup>0</sup> frakce II.



Obr. 52 Numerický model Piešťany: vypočtená migrace nanoFe<sup>0</sup> frakce III.

**C CD**